



Bruno Duarte Azevedo Pereira

Licenciado em Engenharia Eletrotécnica
Mestre em Gestão de Serviços

Medidor de pH com calibração de pH e compensação automática de temperatura

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Eletrotécnica e de Computadores ao abrigo
do programa “Para ser Mestre” por licenciados “pré-
Bolonha”

Orientador: Professor Doutor José Manuel da Fonseca,
Professor Auxiliar com Agregação, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Helena Silva Fino,
Professora Auxiliar, FCT/UNL

Arguente: Prof. Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto,
Professora Auxiliar, FCT/UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2016

2016	Bruno Pereira	Medidor de pH com calibração de pH e compensação automática de temperatura	
------	---------------	--	--



Bruno Duarte Azevedo Pereira

Licenciado em Engenharia Eletrotécnica
Mestre em Gestão de Serviços

Medidor de pH com calibração de pH e compensação automática de temperatura

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Eletrotécnica e de Computadores ao abrigo
do programa “Para ser Mestre” por licenciados “pré-
Bolonha”

Orientador: Professor Doutor José Manuel da Fonseca,
Professor Auxiliar com Agregação, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Helena Silva Fino,
Professora Auxiliar, FCT/UNL

Arguente: Prof. Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto,
Professora Auxiliar, FCT/UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2016

Medidor de pH com Calibração de pH e Compensação Automática de Temperatura

Copyright © 2016 Bruno Duarte Azevedo Pereira, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Dedico este trabalho aos meus Pais, e à minha Irmã, por todo o amor, carinho, apoio e dedicação que constantemente me oferecem. Sem eles, nada disto seria possível.

Ao Professor José Manuel da Fonseca, pela orientação prestada, pelo seu incentivo, disponibilidade e apoio que sempre demonstrou.

A todos, o meu Muito Obrigado!

Resumo

A presente dissertação incide sobre o desenvolvimento de um instrumento laboratorial fiável e de baixo custo, capaz de medir o pH e a temperatura de soluções aquosas. Trata-se de um instrumento que possibilita a calibração do pH em três pontos com a devida compensação automática de temperatura, de forma a poder-se efetuar análises mais precisas, tal como acontece nos aparelhos profissionais utilizados em diversos laboratórios.

O presente projeto foi desenvolvido com base na plataforma Arduino e no circuito de pH EZO, da empresa Atlas Scientific. O instrumento resultante deste projeto, propõe-se a coincidir com a precisão encontrada na maioria dos medidores de pH laboratoriais, tanto portáteis como de bancada. Para este efeito, procurou-se as soluções mais em conta a nível económico mas que oferecessem ao mesmo tempo uma boa qualidade ao produto. Assim sendo, o material utilizado no desenvolvimento do presente projeto é descrito nesta dissertação, assim como as razões que levaram à sua escolha.

No Estado da arte é descrita a teoria relacionada com a calibração do pH e é apresentada uma tabela que resume as especificações do presente projeto e de dez aparelhos comerciais de laboratório, que servem de base de comparação na avaliação do desempenho do equipamento aqui projetado, constatando-se que este apresenta características semelhantes aos equipamentos comerciais existentes no mercado.

Para comprovar o desempenho do instrumento desenvolvido no âmbito desta dissertação, testou-se o seu desempenho em laboratório e comparou-se com o desempenho de um instrumento laboratorial profissional devidamente calibrado.

Os testes concluem que o instrumento aqui projetado é capaz de apresentar valores muito idênticos aos de equipamento profissionais que serviram como referência, sendo considerando desta forma, uma ferramenta valiosa para a medição do pH das diversas soluções aquosas, tanto em ambiente laboratorial, como no terreno.

Palavras chave: medidor de pH, Arduino pH, circuito de pH, eletrodo de pH, Ph EZO

Abstract

This paper focuses on the development of a reliable and low cost laboratory instrument, able to analyze the pH and temperature of liquid solutions. It is an instrument that enables the pH calibration in three points with the proper automatic temperature compensation, in order to be able to perform accurate analysis, such as in professional equipment used in many laboratories.

This project was developed based on the Arduino platform and EZO pH circuit, from Atlas Scientific Company. This instrument can meet the accuracy and precision found in most bench top laboratory grade pH meters. For this purpose, the most economical solutions were tried, but giving, at the same time, a good quality to the product. Thus, the material used in the development of this project is described in this thesis, as well as the reasons of its choice.

In the State of the art is described the theory related to the pH calibration, and is presented a table summarizing the specifications of this project, as well of ten commercial laboratory devices, serving as a comparison in the evaluation of the instrument here designed, showing that it displays similar characteristics to the commercial equipment's on the market.

To evaluate the performance of this instrument, its performance was tested in the laboratory and compared with the performance of a properly calibrated professional laboratory instrument.

The results conclude that the instrument here designed is able to display very similar values compared with those obtained using professional equipment which served as a reference, being a valuable tool for measuring the pH of aqueous solutions in the laboratory and on the field as well.

Palavras chave: pH meter, Arduino pH, pH circuit, pH electrode, Ph EZO

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Enquadramento.....	1
1.2	Objetivo.....	2
1.3	Organização da dissertação	3
2.	Enquadramento Técnico.....	5
2.1	Definição de pH	5
2.2	A importância da medição do pH.....	6
2.3	Calibração do pH.....	7
2.4	Efeitos da temperatura sobre o pH	11
2.5	Soluções de calibração de pH.....	12
2.6	Equipamentos de medição de pH e temperatura	13
3	Projeto e implementação do medidor de pH	22
3.1	<i>Hardware</i>	22
3.2	Código Arduino IDE	29
3.3	Modo de operação do medidor de pH	31
3.3.1	Compensação de temperatura.....	31
3.3.2	Calibração e medição do pH	32
4	Resultados experimentais	37
4.1	Análises à temperatura ambiente.....	37
4.2	Análises a baixas temperaturas	41

4.3	Análises a altas temperaturas	44
4.4	Análise dos resultados	48
5.	Conclusões, limitações do projeto e trabalho futuro	51
5.1	Conclusões	51
5.2	Limitações do projeto	52
5.3	Perspetivas de trabalho futuro	52
	Referências Bibliográficas	54
	Anexo	58

Índice de Figuras

Figura 2.1: Escala de pH	5
Figura 2.2: Par de elétrodos.....	8
Figura 2.3: Eléctrodo combinado de pH	9
Figura 2.4: Correlação entre o valor medido pelo eléctrodo de pH e o valor de pH da amostra ..	10
Figura 2.5: Mettler Five Easy F20	13
Figura 2.6: Mettler FiveGo F2	14
Figura 2.7: HANNA HI 8424.....	15
Figura 2.8: HANNA HI 2002.....	15
Figura 2.9: Thermo Orion Star A121	16
Figura 2.10: Thermo Orion 261S	16
Figura 2.11: PHH-103B	17
Figura 2.12: Omega PHH-253	17
Figura 2.13: Jenway 3510	18
Figura 2.14: FieldScout pH 400	19
Figura 2.15: Arduino pH	20
Figura 3.1: Arduino Mega.....	23
Figura 3.2: Circuito de pH EZO.....	24
Figura 3.3: Tamanho do Circuito de pH EZO comparado com uma moeda.....	24
Figura 3.4: LCD Keypad Shield para Arduino.....	26
Figura 3.5: Sensor de temperatura à prova d'água.....	27

Figura 3.6: Eléctrodo de pH.....	27
Figura 3.7: Eléctrodo de pH armazenado.....	28
Figura 3.8: Conector BNC	28
Figura 3.9: Suporte de bateria de 9V com <i>switch</i> ON/OFF	29
Figura 3.10: Calibração em um ponto	32
Figura 3.11: Calibração em dois pontos.....	33
Figura 3.12: Calibração em três pontos.....	33

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Relação do pH com a temperatura dos buffers.....	12
Tabela 2.2: Especificações dos analisadores de pH	20
Tabela 4.1: Valores medidos com o Arduino pH à temperatura ambiente.....	38
Tabela 4.2: Valores medidos com o Equipamento de referência à temperatura ambiente.....	39
Tabela 4.3: Valores medidos com o Arduino pH a baixas temperatura.....	41
Tabela 4.4: Valores medidos com o equipamento de referência a baixas temperatura.....	42
Tabela 4.5: Valores medidos com o Arduino pH a altas temperatura.....	44

Índice de Gráficos

Gráfico 4.1: Valores lidos do pH 4 no Arduino pH e no Equipamento de referência à temperatura ambiente	39
Gráfico 4.2: Valores lidos do pH 7 no Arduino pH e no Equipamento de referência à temperatura ambiente	40
Gráfico 4.3: Valores lidos do pH 10 no Arduino pH e no Equipamento de referência à temperatura ambiente	40
Gráfico 4.4: Valores lidos do pH 4 no Arduino pH e no Equipamento de referência a baixas temperaturas	42
Gráfico 4.5: Valores lidos do pH 7 no Arduino pH e no Equipamento de referência a baixas temperaturas	43
Gráfico 4.6: Valores lidos do pH 10 no Arduino pH e no Equipamento de referência a baixas temperaturas	43
Gráfico 4.7: Valores lidos do pH 4 no Arduino pH a altas temperaturas.....	45
Gráfico 4.8: Valores lidos do pH 7 no Arduino pH a altas temperaturas.....	45
Gráfico 4.9: Valores lidos do pH 10 no Arduino pH a altas temperaturas.....	46

Índice de Equações

Equação 2.1: Diferença de potencial do eletrodo de pH	8
Equação 2.2: Equação de Nernst.....	9

Lista de Abreviaturas

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

1. Introdução

No presente capítulo pretende-se fazer uma breve introdução ao tema desta dissertação, fazendo uma breve descrição do enquadramento do trabalho desenvolvido, bem como da sua importância no meio atual. São também referidos os objetivos que levaram à sua realização, assim como uma breve descrição da organização do documento.

1.1 Enquadramento

Quase todos os laboratórios de química, mesmo das mais pequenas empresas, fazem medidas de pH em soluções líquidas, uma vez que o pH é um dos parâmetros mais importantes das soluções aquosas [1, 2].

De acordo com as recomendações IUPAC [3], o termo pH originalmente definido por Sorensen em 1909 em termos da concentração de iões de hidrogénio, é atualmente definido como a atividade relativa de iões de hidrogénio de uma solução, e é expressa matematicamente por:

$$pH = -\log a_H +$$

Onde a_H é a atividade relativa da concentração molar.

Muitos dos processos naturais são altamente dependentes do pH. Este é também o caso das reações químicas que ocorrem na indústria e nos laboratórios.

A medição de pH está presente em quase todos os processos que contêm água e a maioria dos seres vivos dependem de um nível de pH adequado para sobreviverem, pois todos os seres humanos e animais dependem de mecanismos internos para manter o nível de pH do seu sangue [4].

O pH pode também ter influência sobre a cor de certos corantes. Por exemplo, o cloreto de cianidina dá à planta Centáurea a sua tonalidade azul, e às rosas a sua cor vermelha. Isto deve-se ao facto do cloreto de cianidina ser azul a um pH elevado, e vermelho a um pH baixo. O pH também é essencial, por exemplo, no que diz respeito aos organismos, em que o pH dos fluidos biológicos tem de se apresentar numa determinada gama rigorosa de valores, ou para se assegurar a máxima eficiência do cloro na desinfeção das piscinas, de modo a evitar irritações cutâneas nos utentes [5].

É importante referir que é o valor de pH que tem importância e não o seu estado de acidez ou alcalinidade. Portanto, dada a importância da análise do pH, este projeto surge no seguimento da necessidade de aquisição de uma ferramenta capaz de medir o pH e a temperatura das diversas soluções aquosas.

O eletrodo, assim como o próprio medidor, têm um papel muito importante na análise do correto valor de pH, uma vez que são responsáveis pela medição do pH real [6]. Assim, o instrumento desenvolvido no âmbito desta dissertação pode ser usado para medir o pH e a temperatura de diversas soluções líquidas.

A temperatura tem influência, tanto sobre o eletrodo, como sobre a amostra a ser analisada e portanto, tem também influência no pH medido [6]. Esta influência da temperatura pode ser compensada pelo instrumento aqui desenvolvido, através da compensação automática da temperatura, utilizando um sensor de temperatura colocado na amostra.

1.2 Objetivo

O objetivo desta dissertação é o desenvolvimento de um instrumento laboratorial capaz de medir de forma eficiente o pH de soluções aquosas, permitindo para isso, a calibração do pH com soluções padrão e com a devida compensação automática da temperatura.

O instrumento foi desenvolvido com base na plataforma Arduino e no circuito de pH EZO, da empresa Atlas Scientific, e propõe-se a coincidir com a precisão encontrada na maioria dos medidores de pH generalistas, tanto portáteis como de bancada.

Para se comprovar o desempenho do instrumento desenvolvido no âmbito desta dissertação, testou-se o seu desempenho em laboratório e comparou-se com o desempenho de um instrumento laboratorial profissional devidamente calibrado.

Salienta-se que todo o material utilizado no decorrer do projeto foi adquirido pelo autor. Trata-se de um medidor de pH de bancada, mas que pelas suas características e dimensões reduzidas, também pode ser considerado portátil.

De modo a facilitar e a simplificar a designação dos elementos principais desta dissertação, o circuito de pH EZO da Atlas Scientific designar-se-á por “circuito de pH”, o presente projeto desenvolvido, que tem por base o Arduino e o circuito de pH, designar-se-á por “Arduino pH” e

o equipamento de referência que serviu de base para testar o desempenho do presente projeto, designar-se-á por “equipamento de referência”.

1.3 Organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se organizada em 5 capítulos.

Neste primeiro capítulo, como já foi referido, é apresentada uma breve introdução ao tema desta dissertação, sendo feita uma breve descrição do trabalho desenvolvido assim como a motivação e os objetivos que levaram à sua realização.

O segundo capítulo, designado por Estado da Arte, oferece uma visão global sobre o pH, a importância da sua medição e calibração e a sua relação com a temperatura. Uma vez que nesta dissertação foi projetado e desenvolvido um equipamento de medição de pH, neste capítulo também é feita uma breve descrição sobre alguns aparelhos de medição de pH existentes no mercado, e apresentada uma tabela com as características principais de cada um, assim como do equipamento aqui desenvolvido, para se ter uma ideia acerca das suas capacidades.

O terceiro capítulo é dedicado à explicação do projeto aqui desenvolvido, à sua implementação e ao seu modo operação e utilização.

No quarto capítulo são apresentados os resultados alcançados em laboratório com o instrumento aqui projetado e com o equipamento que lhe serviu de referência, assim como a discussão desses resultados.

O quinto capítulo apresenta as conclusões do trabalho desenvolvido, as suas limitações e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, é apresentada a bibliografia consultada na realização desta dissertação.

2. Enquadramento Técnico

Desenvolveu-se um instrumento laboratorial capaz de medir pH e temperatura, permitindo a calibração do pH em 3 pontos e com a devida compensação automática da temperatura.

Neste capítulo é abordada a definição de pH, a importância da sua medição e calibração e ainda a sua relação com a temperatura.

2.1 Definição de pH

Assim como o metro é uma unidade de medida de comprimento e a hora é uma unidade de medida de tempo, a unidade de pH mede o grau de acidez ou basicidade de uma solução.

De acordo com as recomendações IUPAC [3], o termo pH, originalmente definido por Sorensen em 1909 em termos da concentração de iões de hidrogénio, é atualmente definido como a atividade relativa de iões de hidrogénio de uma solução, expressa matematicamente por:

$$pH = -\log a_{H^+}$$

Onde a_{H^+} é a atividade relativa da concentração molar

Cada solução aquosa pode ser medida para se determinar o seu valor de pH, podendo este variar entre 0 e 14. Valores abaixo de 7 exibem propriedades ácidas e valores acima de 7 exibem propriedades básicas (ou alcalinas). O pH7 é o centro da escala de medição, não é ácido nem básico, e é chamado de "neutro" [5]. Para melhor se perceber a escala de pH, esta é representada na Figura 2.1:

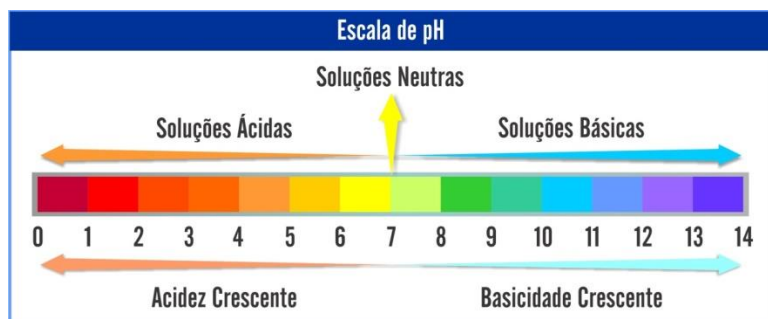


Figura 2.1: Escala de pH

Fonte: Adaptado de <http://www.blog.mcintifica.com.br/a-escala-de-ph/>

2.2 A importância da medição do pH

A medida do pH é uma medida muito importante em muitos processos químicos líquidos, como é o caso da indústria química, farmacêutica, alimentar e de bebidas, têxtil, entre outras [7].

O controlo do pH da água da piscina é primordial não só para a qualidade da água mas também para a durabilidade da piscina e dos seus equipamentos. O pH baixo provocará irritação nos olhos e na pele dos utentes, enquanto com o pH alto a água tornar-se-á turva e provocará o aparecimento de calcário nos tubos e nos equipamentos.

O fluido corporal dos organismos vivos apresenta-se geralmente numa gama de pH específico. Se o pH do sangue humano sofrer alterações de 0.03 pH ou menos, o funcionamento do corpo vai ser gravemente prejudicado. Os valores de pH dos lagos, rios e oceanos são diferentes e dependem dos tipos de animais e plantas que neles vivem. O pH do solo afeta a habitabilidade das plantas e é muito importante na agricultura. A medição do pH é essencial para o controlo de reações químicas que é realizado em quase todas as indústrias que lidam com água: desde a água potável, aos alimentos e medicamentos, passando pelo papel, plásticos, semicondutores, cimentos, vidro ou têxteis [8].

Sabe-se que a medição do pH tem uma grande variedade de aplicações industriais em praticamente todos os sectores e o mesmo é medido por várias razões, dentre as quais e por exemplo [6]:

- para produzir produtos com propriedades bem definidas - durante a produção, é importante controlar o pH para assegurar que o produto final está em conformidade com as especificações desejadas, uma vez que o pH pode alterar drasticamente as propriedades de um produto, como a aparência, a cor ou o sabor.
- para diminuir os custos de produção - isto está relacionado com a razão acima indicada. Se o rendimento de um determinado processo de produção é superior a um dado pH, então pode-se considerar que os custos de produção são inferiores nesse pH.
- para evitar causar danos a pessoas, a materiais e ao meio ambiente - alguns produtos podem ser prejudiciais a um pH específico. Há que ter cuidado para não disponibilizar esses produtos no ambiente onde eles podem prejudicar as pessoas ou danificar equipamentos. Para se ser capaz de determinar se a substância é perigosa, primeiro há que medir o seu valor de pH.

- para cumprir os requisitos regulamentares - como visto acima, alguns produtos podem ser prejudiciais. Os governos, portanto, colocam os requisitos regulamentares em vigor para proteger a população de todo o dano causado por materiais perigosos.
- para proteger os equipamentos - equipamentos de produção que entram em contacto com os reagentes durante o processo de produção podem ser corroídos pelos reagentes se o valor de pH não estiver dentro de certos limites. A corrosão encurta a vida útil da linha de produção, e por conseguinte, a monitorização dos valores do pH é importante para proteger a linha de produção de danos desnecessários.
- para fins de investigação e desenvolvimento - o valor de pH também é um parâmetro importante para fins de investigação, tais como o estudo de processos bioquímicos.

2.3 Calibração do pH

Os elétrodos não podem ser produzidos com características exatamente idênticas, portanto é natural que os diferentes fabricantes produzam elétrodos com diferentes valores nominais. O Zero pH, que é definido como o valor de pH ao qual a diferença de potencial medida é zero, e o seu declive, que define o comportamento do eletrodo de pH, irão variar com o tempo. Portanto, a calibração faz corresponder o medidor de pH com as características atuais dos elétrodos. Desta forma, o processo de calibração é geralmente efetuado através da medição de duas ou três soluções padrão diferentes, permitindo que o Zero pH e o declive sejam determinados [5].

Para análises mais precisas, o medidor de pH deve ser calibrado pelo menos uma vez por dia ou no início de cada série de medições [6]. A razão deve-se ao facto do eletrodo de vidro não fornecer uma força eletromotriz reprodutível durante longos períodos de tempo.

Para se explicar o processo de calibração do pH, primeiro há que descrever o eletrodo de pH.

Um eletrodo de pH consiste em duas partes principais [4]:

- Eletrodo de Medição, por vezes chamado de eletrodo de vidro, e também referido como uma membrana ou eletrodo ativo.
- Eletrodo de referência, também referido como eletrodo padrão.

A Figura 2.2 representa estes dois elétrodos que fazem parte do eletrodo de pH.

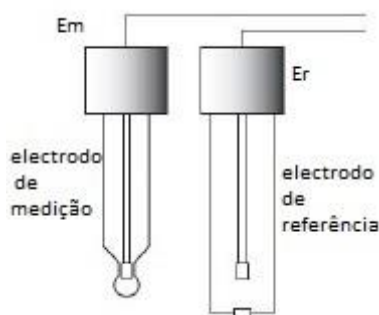


Figura 2.2: Par de eletrodos

Fonte: Adaptado de [3]

Portanto, o eletrodo de pH é constituído por dois eletrodos. Um é o eletrodo de medição de vidro sensível ao pH e o outro é o eletrodo de referência. Neste caso, a expressão matemática para a diferença de potencial do eletrodo de pH é dada por [9]:

$$E = E_m - E_r$$

Equação 2.1: Diferença de potencial do eletrodo de pH

Onde:

E é a diferença de potencial do eletrodo de pH.

E_m é o potencial do eletrodo de medição.

E_r é o potencial do eletrodo de referência.

Assim, o eletrodo de medição e o de referência podem estar numa de duas formas: dois eletrodos separados fisicamente, conhecido como um par de eletrodos (Figura 2.2); ou unidos num corpo de vidro conhecido como eletrodo combinado (Figura 2.3), como é o caso do eletrodo combinado usado no desenvolvimento do presente projeto.

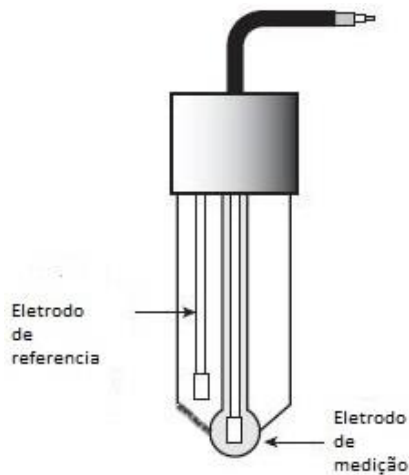


Figura 2.3: Eléctrodo combinado de pH

Fonte: Adaptado de [3]

A ponta de um eléctrodo de pH apresenta-se num vidro sensível ao pH e que em contacto com a solução, é desenvolvida uma diferença de potencial (tensão) proporcional ao pH da solução [10].

Especificamente, a calibração é executada para compensar as diferenças do potencial dos eléctrodos de medição e de referência [4].

Como já foi referido, na calibração um novo declive e *offset* são determinados. De acordo com o “Guia para a medição do pH” da Mettler Toledo [6], os valores teóricos do declive e do *offset* são dados pela equação de Nernst:

$$E = E_0 + 2.3RT / nF * \log [H_3O^+] = E_0 + 2.3RT / nF * pH$$

Equação 2.2: Equação de Nernst

Onde:

$$\text{Declive} = 2.3RT / nF$$

$$\text{Offset} = 0mV \text{ no } pH \ 7$$

$$E = \text{Potencial medido}$$

$$E_0 = \text{Potencial padrão}$$

$R = \text{Constante universal dos gases}$

$T = \text{Temperatura em graus Kelvin}$

$n = \text{Carga iônica}$

$F = \text{Constante Faraday}$

Portanto, considera-se que a calibração é necessária para ajustar o declive e o *offset* de um eletrodo para os seus valores verdadeiros no âmbito do sistema de medição em questão. A curva de calibração é então usada para correlacionar os valores medidos do eletrodo de pH com os valores de pH da solução de medição, como é representado na Figura 2.4 [6].

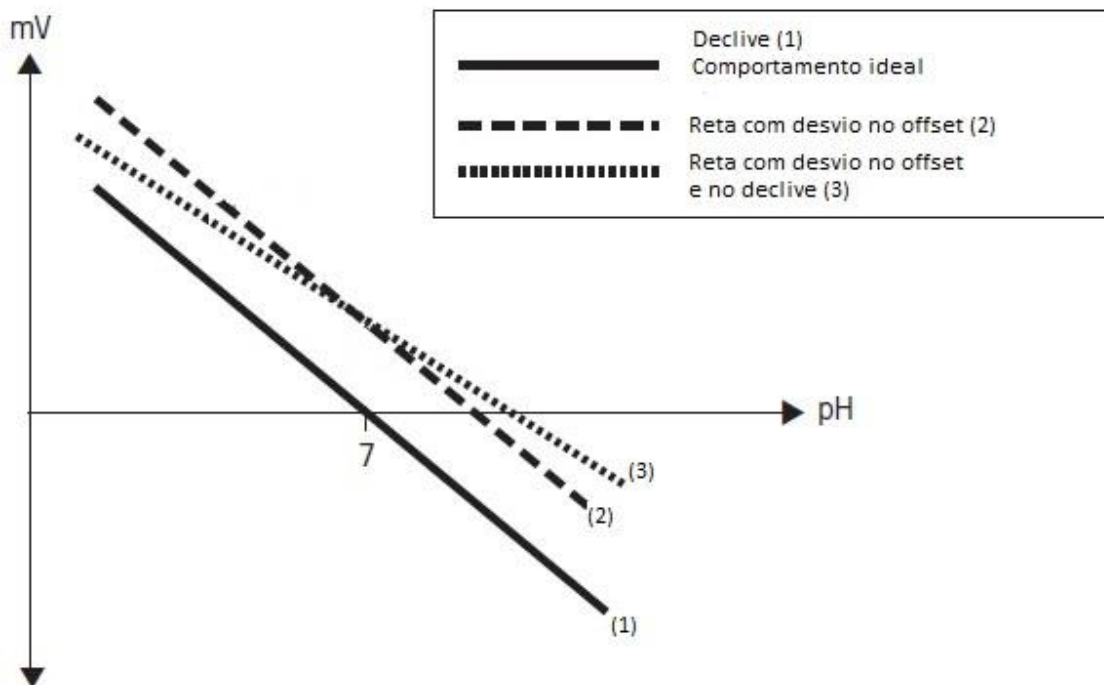


Figura 2.4: Correlação entre o valor medido pelo eletrodo de pH e o valor de pH da amostra

Fonte: adaptado de [4]

Uma vez que o eletrodo é caracterizado pelo seu Zero pH (0 mV no pH 7) e pelo seu declive, é aconselhável fazer no mínimo uma calibração com dois padrões de forma a conseguir-se alcançar medidas mais fiáveis e precisas. Quando as medições são executadas numa ampla gama de valores de pH, recomenda-se então a calibração com 3 padrões [7].

As soluções padrão são soluções formuladas que apresentam um pH conhecido e que permitem que o analisador de pH calcule o novo declive e o novo Zero pH de forma a obter-se o novo valor de pH a partir dos sinais de milivolt e temperatura obtidos [11].

2.4 Efeitos da temperatura sobre o pH

As alterações na temperatura também têm influência na medição de pH. Geralmente, os efeitos da temperatura podem diminuir a precisão e rapidez da resposta do eletrodo e influenciar o coeficiente de temperatura sobre a solução a ser medida pelo eletrodo de pH, quer se trate dos padrão de calibração ou da amostra a ser medida [12].

A compensação automática da temperatura baseia-se na medição exata da temperatura das soluções através da utilização de um sensor de temperatura, que se torna mais crítica quando a mesma difere dos 25°C [12, 13].

O pH de uma solução pode mudar com a temperatura, devido ao efeito da temperatura sobre a dissociação dos ácidos fracos e bases, e pela dissociação da água em si [10].

Além de alterar a saída de milivolt (potencial) do eletrodo de pH, temperaturas extremamente elevadas ou extremamente baixas aceleram o envelhecimento do eletrodo e podem fazer com que a ponta do eletrodo se quebre. Temperaturas elevadas podem também afetar o interior e o exterior do eletrodo de pH, dando origem a uma assimetria potencial, podendo deslocar o Zero pH do eletrodo e alterar o seu comportamento com a variação da temperatura, o que leva a erros de compensação de temperatura [10].

Os analisadores de pH modernos permitem que seja feita de forma automática a compensação de temperatura para ter em conta as alterações das soluções de pH com a temperatura, bem como alterações na saída de milivolt dos eletrodos. Simplesmente é introduzido no analisador um novo coeficiente de temperatura da solução (alteração do pH por grau centigrado).

Considera-se então que a temperatura afeta a medição de pH devido a alterações nas constantes de dissociação dos iões na solução a ser medida. Isto implica que haja alterações de temperatura da solução, assim como alterações no valor de pH. Atualmente, os instrumentos disponíveis não podem fazer face a esta mudança porque as constantes de dissociação variam de solução para solução [4].

No caso do presente projeto desenvolvido, o sensor de temperatura deve estar sempre no mesmo local que o eletrodo de pH, ou seja, quando os eletrodos são calibrados com soluções tampão, o compensador de temperatura também deve estar no buffer. Assim, o sensor de temperatura utilizado para fazer a compensação, deve refletir a temperatura a que o eletrodo de pH é exposto durante a calibração ou a medição [13].

2.5 Soluções de calibração de pH

A calibração é requerida para fazer corresponder o medidor de pH com os eletrodos. Para este propósito, são usadas soluções com um pH preciso e conhecido. Estas soluções são chamadas de soluções tampão, soluções padrão ou *buffer*, e são uma parte muito importante na precisão da medição do pH.

As soluções tampão são usadas para calibrar os sensores de pH e para verificar o seu desempenho. Estas soluções têm uma certa insensibilidade a ligeiras contaminações com espécies ácidas ou alcalinas, isto é, têm uma forte capacidade de tamponamento. Esta propriedade permite que um tampão de pH permaneça a um valor de pH constante [14].

A dependência da temperatura das soluções tampão é normalmente impressa nos seus recipientes fornecidos pelo fabricante. No caso do presente projeto, as soluções padrão usadas na calibração, são o pH7, o pH4 e o pH10 e a relação dos valores de pH com a temperatura são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Relação do pH com a temperatura dos buffers

Fonte: Elaboração própria

°C	pH 4	pH 7	pH 10
5	4.00	7.09	10.25
10	4.00	7.06	10.18
15	4.00	7.04	10.12
20	4.00	7.02	10.06
25	4.00	7.00	10.00
30	4.01	6.99	9.96
35	4.02	6.98	9.92
40	4.03	6.97	9.88
45	4.04	6.97	9.85
50	4.05	6.96	9.82

2.6 Equipamentos de medição de pH e temperatura

Como base de comparação e para mostrar que a opção desenvolvida com base em Arduino e no circuito de pH é fiável, económica e se encontra de acordo com as características comerciais de outros equipamentos semelhantes, comparou-se a mesma com dez opções semelhantes existentes no mercado e analisou-se as suas especificações.

Como existem vários fabricantes e diferentes tipos de aparelhos de pH, optou-se por se comparar com instrumentos semelhantes no seu tipo de aplicação e utilização.

De seguida são analisadas as características de dez aparelhos de pH que existem no mercado, assim como as do Aruino pH.

Mettler FiveEasy F20

Idealmente para aplicações de laboratório, o Mettler FiveEasy F20 (Figura 2.5) providencia medidas de pH numa gama entre 0.00 e 14.00, com uma resolução de 0.01 e uma precisão de ± 0.01 . Este aparelho permite leituras de temperatura entre os 0°C e os +100°C com precisão de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ e uma resolução de 0.1. O aparelho dispõe de um LCD de 4.3 polegadas de forma a facilitar a análise da informação apresentada e possui dimensões reduzidas, ocupando assim pouco espaço na bancada [15]. São permitidos até 3 pontos de calibração. Estas características são resumidas na Tabela 2.2.



Figura 2.5: Mettler Five Easy F20

Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/mt30266626?lang=pt®ion=PT>

Mettler FiveGo F2

Ideal para aplicações móveis em laboratório ou ao ar livre, o portátil FiveGo F2 (Figura 2.6) é alimentado por 4 baterias do tipo AAA e providencia leituras de pH na gama de 0.00 a 14.00 com resolução de 0.01. A temperatura pode ser lida na gama de 0°C a 100°C com resolução de 0.1°C. O LCD de 3.1 polegadas facilita a leitura dos dados apresentados e o seu design leve, robusto e à prova de água faz com que o FiveGo F2 seja ideal para obter medições fiáveis mesmo em condições adversas [16]. Estas características são resumidas na Tabela 2.2.



Figura 2.6: Mettler FiveGo F2

Fonte: <http://www.directindustry.com/prod/mettler-toledo-analytical-instruments/product-98369-1716866.html>

Hanna HI8424

O Hanna HI8424 (Figura 2.7) é um dos medidores de pH mais populares no mercado, e não só oferece uma resolução de 0.01 pH em toda a escala de pH na gama de 0.00 a 14.00 com precisão de ± 0.01 , como também permite leituras de temperatura na gama de 0°C a 100°C com uma resolução de 0.1°C e uma precisão de $\pm 0.4^\circ \text{C}$. Trata-se de um medidor portátil de fácil utilização, sem referência constante ao manual de instruções. A calibração do pH é automática em até dois pontos [17]. Estas características são resumidas na Tabela 2.2.



Figura 2.7: HANNA HI 8424

Fonte: <http://www.hannacom.pt/produtos.ver.pHp?idProd=70>

Hanna HI2002

O Hanna HI2002 (Figura 2.8) é um instrumento de bancada, dedicado a apresentar leituras de pH precisas e fiáveis. O seu LCD de 140mm permite apresentar valores de pH medidos numa gama de -2.00 a 16.00 com uma resolução de 0.01e uma precisão de ± 0.01 . A temperatura é apresentada numa gama de -20°C a +120°C, com uma resolução de 0.1°C e uma precisão de 0.5°C. Se o aparelho tiver o sensor de temperatura integrado, pode permitir a calibração automática do pH em até 3 pontos [18]. Estas características são resumidas na Tabela 2.2.



Figura 2.8: HANNA HI 2002

Fonte: <http://www.hannacom.pt/produtos.ver.pHp?idProd=2293>

Thermofisher Orion Star A121

O medidor de pH portátil Thermo Scientific Orion Star A121 (Figura 2.9) combina simplicidade com precisão. O grande LCD exibe leituras de pH e temperatura nas gamas de -2.00 a +16.00 para o pH e de -5°C a +105°C para a temperatura, com resoluções de 0.01 e 0.1 respetivamente. A precisão apresentada é de ± 0.01 para o pH e de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ para a temperatura. É permitida a calibração do pH em até 3 pontos e a compensação da temperatura pode ser feita de forma manual ou automática [19]. Estas características são resumidas na Tabela 2.2.



Figura 2.9: Thermo Orion Star A121

Fonte: http://www.coleparmer.com/Product/Thermo_Scientific_Orion_Star_A121_pH_Portable_Meter_Kit/EW-58825-08

Thermofisher Orion 261S

O analisador portátil à prova de água Thermo Scientific Orion 261S (Figura 2.10) é requerido quando se pretende medir pH e temperaturas em ambientes perigosos e espaços confinados. O LCD exibe leituras de pH e temperatura nas gamas de -2.00 a +16.00 para o pH e -20°C a +120°C para a temperatura, com resoluções de 0.01 e 0.1 respetivamente. A precisão do pH apresentada é de ± 0.01 e a da temperatura é de $\pm 0.5^\circ\text{C}$. É permitida a calibração do pH em até 3 pontos e a compensação da temperatura pode ser feita de forma manual ou automática [20]. Estas características são resumidas na Tabela 2.2.



Figura 2.10: Thermo Orion 261S

Fonte: <http://www.fondriest.com/thermo-orion-261s-intrinsically-safe-basic-pH-meter.htm>

Omega pHH-103B

O Omega pHH-103B (Figura 2.11) é um medidor portátil de pH e temperatura de dimensões reduzidas, sendo ideal para aplicações no terreno. O seu LCD de duas linhas consegue exibir o pH com resolução de 0.01 e a temperatura com resolução 0.1. As precisões apresentadas são de 0.02 para o pH e de 0.3 para temperatura. A calibração é feita em três pontos e a compensação da temperatura é automática [21]. Estas características são resumidas na Tabela 2.2.



Figura 2.11: PHH-103B

Fonte: <http://www.omega.com/pptst/pHH103B.html>

Omega PHH-253

O Omega PHH-253 (Figura 2.11) é ideal para a medição rápida e precisa de pH e mV seja no terreno ou em laboratório. Quanto às leituras de pH, este medidor fornece precisão de ± 0.02 e resolução de 0.01, capaz de ler na gama de 0 a 14. A temperatura pode ser lida dos -100°C aos $+100^{\circ}\text{C}$ e a calibração de pH é feita manualmente em um ou dois pontos [22].



Figura 2.12: Omega PHH-253

Fonte: <http://www.omega.com/pptst/pHH253.html>

Jenway 3510

O Jenway 3510 (Figura 2.13) é um *pH meter* versátil e simples de usar, capaz de fornecer leituras pH na gama de -2.00 a +19.99 e de temperatura na gama de -10 a +105. Com até três casas decimais de resolução e uma escolha de até três pontos de calibração, o 3510 proporciona ainda a compensação automática da temperatura e um LCD para apresentar a informação [23]. Estas características são resumidas na Tabela 2.2.



Figura 2.13: Jenway 3510

Fonte: http://www.keison.co.uk/jenway_3510pHmeter.shtml

FieldScout pH 400

O FieldScout pH 400 (Figura 2.14) tem uma interface intuitiva e é de fácil utilização, permitindo aos utilizadores acederem rapidamente às características e configurações avançadas. Os dados de temperatura e pH são apresentados no display LCD colorido de 3,2 polegadas e garante valores de medição de pH na gama de 0 a 14 e de temperatura na gama de -5°C a +120°C. A precisão é de 0.01 para o pH e de 0.5 para a temperatura. A calibração do pH é feita em 2 pontos e a compensação de temperatura é automática [24]. Estas características são resumidas na Tabela 2.2.



Figura 2.14: FieldScout pH 400

Fonte: <http://www.specmeters.com/nutrient-management/pH-and-ec-meters/pH/fieldscout-pH-600-and-400-meters/>

Arduino pH

Considera-se que o Arduino pH, desenvolvido no âmbito desta dissertação de mestrado, apresenta as suas principais especificações e características baseadas no circuito de pH, no eletrodo de pH e no sensor de temperatura. Sendo assim, o Arduino pH possibilita a calibração do pH em três pontos, numa gama de medição de pH entre os 0.001 e os 14.000, com uma resolução de 0.01 e uma precisão de ± 0.02 . Este aparelho permite leituras de temperatura entre os -55°C e os $+125^{\circ}\text{C}$ com precisão de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ e uma resolução de 0.01. A compensação da temperatura faz-se simplesmente pressionando o botão “left”. O Arduino pH, de dimensões reduzidas, é alimentado por uma bateria de 9V do tipo 6LR61, permitindo desta forma que seja utilizado tanto na bancada do laboratório, como no terreno. A Figura 2.15 ilustra o Arduino pH desenvolvido no âmbito desta dissertação.

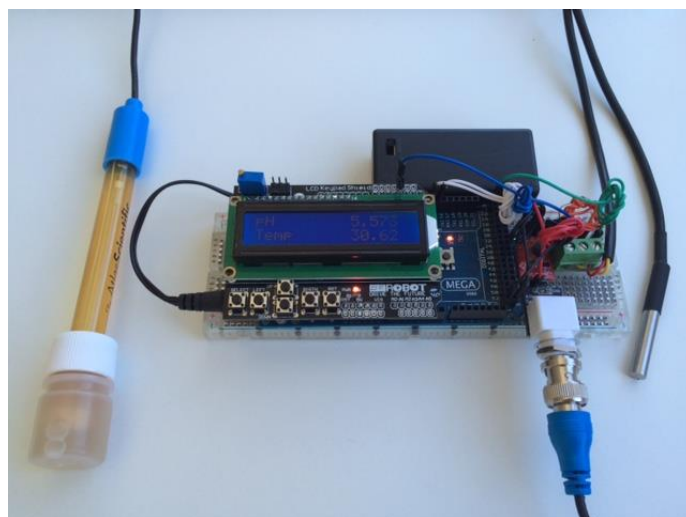


Figura 2.15: Arduino pH

Fonte: Elaboração própria

Para se ter uma ideia das capacidades do instrumento desenvolvido no âmbito desta dissertação, elaborou-se a tabela abaixo que resume as especificações do Arduino pH e dos aparelhos acima descritos, que servem de base de comparação na avaliação do desempenho do equipamento aqui projetado. Como se pode ver pela análise da Tabela 2.2, o Arduino pH aqui projetado apresenta características semelhantes aos equipamentos comerciais aqui analisados.

Tabela 2.2: Especificações dos analisadores de pH

Fonte: Elaboração própria

Especificações		Arduino pH	FiveEasy F20	FiveGo F2	HI8424	HI2002	A121	261S	PHH253	PHH103	3510	pH 400
Gama de leitura	pH	0.001 a14.000	0.00 a14.00	0.000 a14.000	0.00 a14.00	-2.00 a16.00	-2.00 a16.00	-2.00 a16.00	0.00 a14.00	0.00 a14.00	-2.000 a19.999	0.00 a14.00
	°C	-55 a+125	0 a+100	0 a+100	0 a+100	-20 a+120	-5 a+105	-20 a+120	-100 a+100	0 a+110	-10 a+105	-5 a+120
Resolução	pH	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0	0.01	0.01	0.001	0.01
	°C	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Precisão	pH	±0.02	±0.01	±0.01	±0.01	±0.01	±0.01	±0.01	±0.02	±0.02	±0.003	±0.01
	°C	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5
Compensação de temperatura		Sim, Auto	Sim, Auto	Sim, Auto	Sim, Auto	Sim, Auto	Sim, Auto	Sim, Auto	Sim, Manual	Sim, Auto	Sim, Auto	Sim, Auto
Pontos de calibração		3	3	3	2	3	3	3	2	3	3	2

3 Projeto e implementação do medidor de pH

Desenvolveu-se um instrumento analítico laboratorial capaz de medir pH e temperatura de diferentes tipos de amostras e que possibilita a calibração do pH em até três pontos com a devida compensação automático de temperatura.

Como já foi referido, o instrumento desenvolvido no âmbito desta dissertação está ilustrado na Figura 2.15.

Neste capítulo descreve-se a tecnologia utilizada e apresentam-se as razões que levaram à sua escolha. Aqui é também descrito o modo de utilização do Arduino pH e o código implementado no Arduino IDE para a sua concretização.

3.1 *Hardware*

Na tentativa de se desenvolver um projeto de baixo custo e eficiente, procurou-se as soluções mais em conta a nível económico mas que oferecessem ao mesmo tempo uma boa qualidade ao produto. Assim sendo, o material utilizado no desenvolvimento do Arduino pH foi o seguinte:

- 1 Arduino mega 2560
- 1 Circuito de pH
- 1 Arduino IDE
- 1 LCD 2*16 com seis botões
- 1 Sensor de temperatura
- 7 Fios *jumper*
- 1 Eléctrodo de pH
- 1 Conector BNC
- 3 Buffers de calibração de 125ml (pH 4, pH 7 and pH 10)
- 1 Solução de armazenamento do eléctrodo de pH de 125ml (4oz)

Os componentes utilizados no desenvolvimento do Arudino pH são descritos nos subcapítulos seguintes, assim como as razões que levaram à sua escolha.

Arduino

A plataforma de desenvolvimento de *hardware open-source* foi desenvolvida em Arduino. O grande potencial do Arduino reside no facto de ser um sistema “aberto”, tanto em *hardware* como em *software* e por esta razão está disponível uma vasta quantidade de informação e sempre em constante evolução.

Arduino é uma plataforma de criação de protótipos de código aberto baseado em *hardware* e *software* de fácil utilização. As placas Arduino são capazes de ler entradas, como por exemplo a temperatura de um sensor ou o clique de um botão, e transformá-las numa saída, como por exemplo a ativação de motores, ligação de LED ou soar alarmes. Pode-se dar as instruções necessárias ao Arduino sobre o que fazer, através do envio de um conjunto de instruções para a placa. Para isto, é usada a linguagem de programação Arduino, baseada em “*wiring*” (sub conjunto da linguagem C++), e o *software* Arduino IDE, com base no ambiente de programação “*processing*” (orientada para a criação de visualizações gráficas) [25].

A plataforma Arduino Mega 2560 (Figura 3.1) é um *microcontroller board* baseado no microcontrolador ATmega2560. A análise pormenorizada deste microcontrolador ATmega2560 não é necessária para a compreensão do funcionamento do Arduino pH, e como tal não será um dos objetivos desta dissertação. O Arduino Mega 2560 é ilustrado na Figura 3.1 e possui 54 pinos digitais de entrada /saída, 16 entradas analógicas, 4 portas de comunicação serie, um oscilador de cristal 16 MHz, uma ligação USB, uma entrada de alimentação, uma ligação ICSP, e um botão de *Reset* [26].

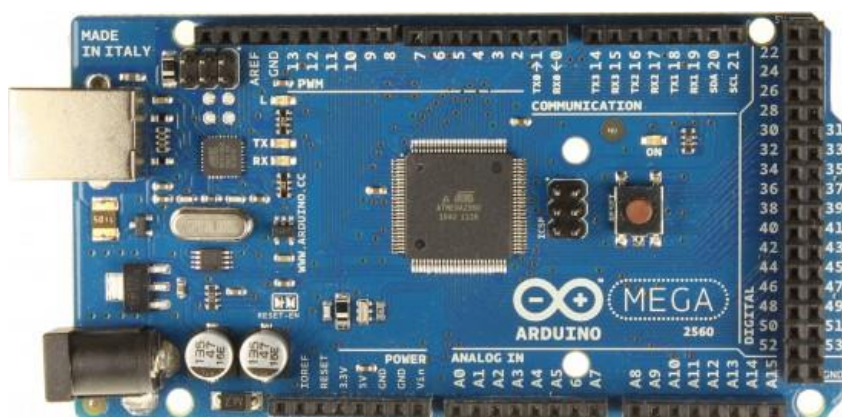


Figura 3.1: Arduino Mega

Fonte: <http://www.electroschematics.com/7963/arduino-mega-2560-pinout/>

Circuito de pH

O circuito de pH do fabricante Atlas Scientific é um circuito que se propõe a oferecer elevados níveis de estabilidade e precisão. Este circuito converte a corrente gerada pela atividade de iões de hidrogénio em pH e pode atender a precisão encontrada na maioria dos medidores de pH de bancada de laboratórios, podendo trabalhar com a maioria dos elétrodos de pH do mercado, devido ao seu conector do tipo BNC.

O circuito de pH possui um tamanho bastante reduzido, como se pode verificar nas Figuras 3.2 e 3.3, e foi projetado para ser utilizado em diversas aplicações que requeiram medidas exactas e precisas de pH. Este circuito permite leituras de pH até à milésima casa decimal. Considera-se que não é relevante explicar detalhadamente a construção do circuito EZO, pelo que a mesma não será feita no decorrer desta dissertação [27].



Figura 3.2: Circuito de pH EZO

Fonte: Adaptado de [27]

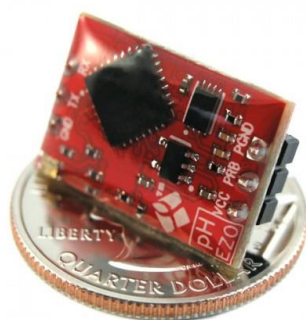


Figura 3.3: Tamanho do Circuito de pH EZO comparado com uma moeda

Fonte: Adaptado de [27]

Como é ilustrado na Figura 3.2, o circuito de pH do fabricante Atlas Scientific apresenta seis pinos de ligação com os diversos periféricos abaixo descritos:

- GND – retorno para a fonte de alimentação DC.
- VCC – tensão de operação de 3,3V ou 5,5V.
- TX/SDA – os circuitos de pH podem operar em modo UART ou em modo I2C. O modo padrão e o capaz de ser utilizado na aquisição e transmissão de dados é o modo UART. Neste modo, o pino TX atua como linha de transmissão, com uma taxa padrão de 9600bps, 8bits, sem paridade, sem controlo de fluxo e 1 stop bit.
- RX/SCL – neste modo, o pino RX atua como linha recetora.
- PRB – este pino conecta-se ao cabo da sonda de pH.
- PGND – este pino conecta-se ao fio terra da sonda de pH.

Arduino IDE

O Arduino Mega 2560 foi programado no *Software* Arduino (IDE) 1.6.8, no entanto, outra versão mais atualizada pode estar disponível no site do fabricante. Trata-se de um *software open source* que torna acessível a escrita do código e facilita o seu envio para o Arduino. Como já referido acima, a linguagem usada no Arduino é baseada na linguagem C/C++.

LCD 2*16 com sei botões

Optou-se por uma combinação barata de LCD e teclado, de forma a simplificar a implementação do projeto.

Este LCD (Figura 3.4) de tamanho reduzido para Arduino, consiste principalmente num ecrã LCD 2*16 (duas linhas e dezasseis colunas) com seis botões (*Select*; *Left*; *Up*; *Down*; *Right*; *Rst*) e encaixa diretamente nos pinos do Arduino Mega. Destes 6 botões, apenas 5 são utilizados, pois o botão “RST” está pré-definido para fazer RESET ao programa do Arduino. Os botões *Select*, *Left*, *Up*, *Down*, e *Right* foram programados e atribuíram-se-lhes funcionalidades. Os pinos 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 são usados para fazer a interface com o LCD e apenas um *Analog Pin* 0 é usado para ler os cinco botões de pressão. O LCD dispõe dum potenciómetro para se ajustar a sua luz de fundo e o LED na placa indica que o LCD está alimentado.

O seu *design* permite facilmente conectar outros sensores aos pinos restantes do Arduino Mega e executar ações através dos botões de pressão. Esta opção torna-se bastante útil uma vez que permite a visualização da informação de imediato, dispensando a utilização do computador,

tornando-se num componente bastante valioso para garantir que o programa está a funcionar corretamente [28].



Figura 3.4: LCD Keypad Shield para Arduino

Fonte: http://www.dfrobot.com/index.php?route=product/product&product_id=51#.V6iGivkrLIU

Sensor de temperatura

O circuito de pH utilizado no presente projeto tem a temperatura padrão definida para 25°C, que é a temperatura padrão assumida na calibração das soluções de pH, sempre que não se utiliza o sensor de temperatura durante as calibrações. De forma a conseguir-se as melhores leituras possíveis do pH, a temperatura do líquido a ser medido deve ser transmitida ao circuito de pH, através de um sensor de temperatura, uma vez que este circuito de pH não permite que a temperatura seja adquirida através de um eletrodo de pH. Deste modo, para se conseguir uma leitura de pH mais exata e precisa, adquiriu-se um sensor à prova de água, para assim se efetuar a devida compensação da temperatura das soluções a serem analisadas, imediatamente antes da calibração do pH com as soluções padrão. É este sensor que vai ler a temperatura onde o mesmo estiver inserido.

Trata-se de uma versão à prova de água do sensor do tipo DS18B20, possui um metro de cabo e permite ser utilizado em temperaturas entre -55°C e +125°C com uma precisão de $\pm 0.5^\circ\text{C}$. É impermeável, à prova de humidade, anticorrosivo e possui uma ponta de aço inoxidável de alta qualidade de seis centímetros. A comunicação com este sensor é do tipo *One-Wire* que, por definição, requer apenas uma linha de dados para a comunicação com o Arduino. O sensor possui 3 fios, como mostra a Figura 3.5. O fio preto e vermelho são ligados à terra e aos 5V do Arduino respetivamente, enquanto que o fio branco, é ligado à placa do LCD [29].

O circuito de pH não permite guardar a compensação de temperatura na EEPROM, pelo que se o aparelho é desligado, o valor da compensação de temperatura volta ao valor padrão de 25°C, sendo necessário efetuar a devida compensação sempre que se calibre o pH [23].

No caso do presente projeto desenvolvido, a compensação de temperatura é feita de forma automática, através dum simples *click* no botão *select*.



Figura 3.5: Sensor de temperatura à prova d'água

Fonte: <http://www.tweaking4all.com/hardware/arduino/arduino-ds18b20-temperature-sensor/>

Eléctrodo de pH

O eléctrodo de pH utilizado no presente projeto, que se pode ver na Figura 3.6, pode ser emerso até ao conector BNC. Uma vez que um eléctrodo de pH se trata dum dispositivo passivo, o mesmo adquire tensões que são transmitidas pelas soluções a serem medidas. Isto faz com que, ao longo do tempo, o eléctrodo se gaste e comece a ler valores errados.



Figura 3.6: Eléctrodo de pH

Fonte: Adaptado de [30]

Quando o eletrodo não está a ser utilizado, a sua ponta deve permanecer mergulhada na solução de armazenamento, constituída neste caso por 68% de água, 2% de ftalato de potássio e 30% de cloreto de potássio, como se vê na Figura 3.7. É necessário retirar a ponta do eletrodo do frasco para se poder emergi-la na solução desejada. A ponta do eletrodo deve ser enxaguada com água destilada imediatamente antes de ser armazenada no frasco da solução de armazenamento e antes de qualquer medição desejada [30].



Figura 3.7: Eletrodo de pH armazenado

Fonte: Elaboração própria

Conector BNC

O eletrodo de pH é ligado a um conector do tipo BNC (Bayonet Neill–Concelman), ilustrado na Figura 3.8. O conector BNC, para além de permitir leituras fiáveis, permite também que seja fácil conectar e desconectar o eletrodo de pH.



Figura 3.8: Conector BNC

Fonte: http://www.atlas-scientific.com/product_pages/kits/pH-kit.html

Bateria de 9V inserida em suporte com switch ON/OFF

Para alimentar o Arduino pH optou-se por um suporte de bateria de 9V com *switch* ON/OFF integrado, como se pode ver na Figura 3.9. Para se ligar o Arduino pH, basta comutar o *switch*

para a posição ON, enquanto que para se desligar o aparelho, apenas tem que se comutar o *switch* para a posição OFF.



Figura 3.9: Suporte de bateria de 9V com *switch* ON/OFF

Fonte: <http://mememaker.com/9v-battery-holder-with-switch-5-5mm-2-1mm-plug.html>

3.2 Código Arduino IDE

O fabricante Atlas Scientific disponibiliza um código para o Arduino que permite ao utilizador operar o instrumento de pH através do computador, onde se inserem os comandos para operar o circuito de pH e onde são apresentadas as informações a analisar.

O presente projecto desenvolvido em Arduíno, permite ao utilizador operar com o aparelho livremente, sem necessidade de utilizar o computador e sem consideráveis limitações de espaço físico tanto na bancada como no terreno. Em vez de se utilizar o computador e o Arduino IDE para se medir o pH e a temperatura, o projeto desenvolvido disponibiliza um LCD onde os dados são apresentados e um teclado que permite a execução dos comandos internos do circuito de pH através dos botões, fazendo com que o Arduino pH se assemelhe a um instrumento profissional de laboratório.

Portanto, o código disponibilizado pelo fabricante Atlas Scientific foi adaptado ao presente projeto, de forma a concretizar-se o instrumento proposto. Os comandos internos do circuito de pH utilizados na operação do Arduino pH, são os seguintes:

- **Cal,mid,7.0<enter>** é o comando interno que o circuito de pH admite para se efetuar a calibração no ponto médio, ou seja, no pH 7. Este comando é enviado ao circuito de pH através do botão RIGHT.

- **Cal,high,10.0<enter>** é o comando interno que o circuito de pH admite para se efetuar a calibração no ponto alto, ou seja, no pH10. Este comando é enviado ao circuito de pH através do botão HIGH.
- **Cal,low,4.0<enter>** é o comando interno que o circuito de pH admite para se efetuar a calibração no ponto baixo, ou seja, no pH4. Este comando é enviado ao circuito de pH através do botão DOWN.
- **T,x<enter>** sendo x um valor float referente à temperatura actual do sensor. Este é o comando interno que o circuito de pH admite para se efetuar a compensação da temperatura a x °C. Para este efeito, o código está preparado para que seja aceite a temperatura lida actualmente no LCD. Sendo assim, apenas se tem que pressionar o botão LEFT para o circuito de pH aceitar a compensação de temperatura de forma automática.
- **Factory<enter>** A execução de um RESET de fábrica é feita premindo o botão SELECT do teclado, onde se irá repor a calibração de volta ao padrão de fábrica incluindo a reposição padrão da temperatura para 25 ° C. Esta acção só deve ser executada em ultimo caso, como por exemplo, caso falhe o processo de calibração do eléctrodo, ou caso se verifique alguma anomalia no Arduino pH.

Após a execução de qualquer comando acima referido, a mensagem “OK” é apresentada no LCD, indicando desta forma que o Arduino pH recebeu e executou a instrução com sucesso.

Para o sensor de temperatura foi adaptado o código proposto num site de venda de componentes eletrónicos on-line [31].

Para a implementação do LCD com botões, foi também adaptado um código proposto no site de um distribuidor de componentes eletrónicos [32].

O código do Aruino pH desenvolvido no ambiente de programação do presente projeto encontra-se em anexo.

3.3 Modo de operação do medidor de pH

O Arduino pH é ligado através do *switch* ON/OFF existente no suporte da bateria de 9V (ver Figura 3.9) onde, de imediato, os valores lidos ao ar ambiente são apresentados no LCD, mesmo que os sensores não estejam imersos numa solução. Nestas condições, o Arduino pH está pronto a medir pH e temperatura, no entanto, a calibração com os *buffers* de calibração é requerida para se assegurar leituras de pH o mais fiáveis possíveis.

Note-se que, quando o equipamento é ligado, e subsequentemente o circuito EZO também, é iniciada a sequência de cores do LED do circuito de pH com duração de 1 segundo, movendo-se de vermelho para verde e depois para azul. Depois desta sequência, o circuito retorna a mensagem “*RE”, indicando que o instrumento está pronto a ser utilizado.

Para se efetuar uma medida numa qualquer solução aquosa, primeiro é efetuada a compensação da temperatura e de seguida é efetuada a calibração do pH, que passam a ser explicadas nos subcapítulos seguintes.

3.3.1 Compensação de temperatura

A maioria dos elétrodos de pH é desenhada para produzir um sinal de 0 mV ao pH 7, com um declive (teórica) de $\pm 60\text{mV/pH}$ à temperatura ambiente de 25°C. Portanto, considera-se que o eletrodo combinado apresenta um ponto isopotencial de 0 mV no pH 7.0. Usando o ponto isopotencial com o comportamento teórico do eletrodo, torna-se possível compensar (corrigir) a medição do pH a qualquer temperatura para a temperatura de referência (normalmente 25 ° C). Isto torna a medição de pH independente das mudanças de temperatura, fazendo com que as leituras sejam mais precisas a temperaturas diferentes da temperatura ambiente de 25°C [10].

Como já foi referido, o circuito de pH tem a sua temperatura padrão fixada em 25°C. Assim, a fim de se alcançar as leituras mais precisas possíveis, a temperatura da solução a ser calibrada deve ser transmitida ao circuito de pH através do sensor de temperatura. Desta forma, a temperatura para a qual a medida deve ser compensada pode ser alterada usando o botão “left” antes da calibração no ponto médio [27].

3.3.2 Calibração e medição do pH

De acordo com o *datasheet* do circuito de pH, depois de se ligar o Arduino pH, as primeiras leituras (de 2 a 10) não mostrarão o valor correto de pH. São necessárias algumas medições para que os valores de pH se tornem estáveis após o aparelho ser ligado [27].

O circuito EZO tem um protocolo de calibração flexível, permitindo a calibração num único ponto, em dois ou em três pontos. Estes três pontos são conhecidos como ponto de calibração baixo (pH 4), ponto de calibração médio (pH 7) e ponto de calibração alto (pH 10).

É necessário que a calibração com pH 7 seja a primeira a ser efetuada. A calibração neste ponto também é conhecida como “Calibração em um ponto”. Se se fizer a calibração do pH 7 depois do EZO ter sido calibrado, os outros pontos de calibração serão apagados e uma nova calibração completa terá que ser executada [27]. A calibração dos outros dois pontos podem ser quaisquer valores, mas de lados opostos da escala de pH em relação ao pH7. Estes dois pontos são conhecidos por ponto de calibração baixo e ponto de calibração alto.

Considera-se que a calibração no ponto médio (pH 7) fornecerá leituras precisas entre pH 5 e pH 9, como é ilustrado na Figura 3.10.



Figura 3.10: Calibração em um ponto

Fonte: Adaptado de [27]

Dois pontos de calibração, providenciam leituras precisas entre o pH7 e o segundo ponto de calibração, pH 4 ou pH 10. Como exemplo, é ilustrado na Figura 3.11 a gama de leituras fiáveis no caso do Arduino pH ser calibrado no ponto médio (pH 7) e no ponto baixo (pH 4).



Figura 3.11: Calibração em dois pontos

Fonte: Adaptado de [27]

Os três pontos de calibração (pH médio, pH baixo e pH alto) garantem elevada precisão nas leituras ao longo da gama completa de pH (Figura 3.12).



Figura 3.12: Calibração em três pontos

Fonte: Adaptado de [27]

Antes de se emergir o eléctrodo de pH e o sensor de temperatura nas soluções desejadas, é imperativo enxaguar ambos com água destilada e seca-los com um papel macio, para evitar contaminações e subsequentemente, erros nas leituras.

Para efetuar a medida, basta emergir o eléctrodo de pH e o sensor de temperatura na amostra a analisar.

Calibração num único ponto

Como já foi referido, a calibração com pH 7 deve ser a primeira calibração a ser efetuada. Esta calibração é também conhecida como “calibração no ponto médio” ou “Calibração de um ponto”. Os pontos seguintes resumem a “calibração de um ponto”:

- O eléctrodo deve ser retirado do frasco que contém a solução de armazenamento, enxaguado com água destilada e seco com um papel macio.
- Verter num copo a solução de pH7, de forma a conseguir-se emergir ambos os sensores. Deve-se conseguir emergir a ponta do eléctrodo de pH.

- Emergir o eletrodo e o sensor de temperatura na solução de pH7 e esperar aproximadamente um minuto ou até que os valores estabilizem.
- Começar com a calibração da temperatura, premindo o botão **LEFT** do Arduino pH.
- Confirmar que a mensagem “OK” se apresenta no LCD.
- Premir o botão **RIGHT**, para ser executada a calibração no pH7.
- O led azul do circuito de pH é ligado e o LCD apresenta a mensagem “OK”.
- Retirar o eletrodo de pH e o sensor de temperatura e enxaguá-los com água destilada e seca-los com um papel macio.
- O Arduino pH está pronto para medir soluções na gama calibrada. Após se *efetuar* as medidas desejadas, deve-se Armazenar novamente o eletrodo de pH na sua solução de armazenamento. O sensor de temperatura é armazenado ao ar ambiente e não requer condições especiais de armazenamento.

Calibração em dois pontos

A Calibração em dois pontos requer, como já referido, a calibração no pH 7 e uma calibração adicional, no ponto baixo (pH4) ou no ponto alto (pH10), consoante as análises que se desejarem efetuar. Se se esperar medir pH na gama de 7 a 14, então deve ser executada a calibração no ponto alto, enquanto que a calibração no ponto baixo deve ser a preferida caso se espere medir pH na gama de 1 a 7. Os pontos seguintes resumem a “calibração em dois pontos”:

- Efetuar a calibração num único ponto, descrita acima.
- Remover o eletrodo de pH e o sensor de temperatura do pH7 (primeiro buffer) e enxaguá-los com água destilada e seca-los com um papel macio.
- Emergir o eletrodo de pH e o sensor de temperatura no segundo buffer (pH4 ou pH10, consoante as medidas que se pensarem obter), e esperar aproximadamente um minuto ou até que os valores estabilizem.
- Premir o botão **DOWN** para o pH4 ou o botão **UP** no caso do pH10, para ser executada a calibração no ponto correspondente.
- O led azul do circuito de pH é ligado e o LCD apresenta a mensagem OK.
- Retirar o eletrodo de pH e o sensor de temperatura e enxaguá-los com água destilada e seca-los com um papel macio.
- O Arduino pH está pronto para medir soluções nas gamas calibradas. Após se efetuar as medidas desejadas, deve-se Armazenar novamente o eletrodo de pH na sua solução de armazenamento. O sensor de temperatura é armazenado ao ar ambiente e não requer condições especiais de armazenamento.

Calibração em três pontos

A Calibração em três pontos requer, como já referido, a calibração no pH 7, a calibração no ponto baixo (pH4) e a calibração no ponto alto (pH10). Portanto, para a calibração em três pontos é necessário efetuar primeiro a calibração num único ponto e a calibração em dois pontos. No início da calibração em três pontos, é suposto que já tenham sido efetuadas a calibração no ponto médio e uma das calibrações no ponto alto ou no ponto baixo. Os pontos seguintes resumem a “calibração em três pontos”.

- Efetuar a calibração num único ponto, descrita acima.
- Efetuar a calibração em dois pontos, também descrita acima.
- Remover o eletrodo de pH e o sensor de temperatura da solução usada na calibração em dois pontos e enxaguá-los com água destilada e seca-los com um papel macio.
- Emergir o eletrodo de pH e o sensor de temperatura na terceira solução de pH (pH4 ou pH10, consoante a que já foi utilizada na calibração do segundo ponto), e esperar aproximadamente um minuto ou até que os valores estabilizem.
- Premir o botão **DOWN** para o pH4 ou o botão **UP** no caso do pH10, para ser executada a calibração no ponto correspondente.
- O led azul do circuito de pH é ligado e o LCD apresenta a mensagem OK.
- Retirar o eletrodo de pH e o sensor de temperatura e enxaguá-los com água destilada e seca-los com um papel macio.
- O Arduino pH está pronto para medir soluções em toda a gama.

Após se efetuar as medidas desejadas, deve-se Armazenar novamente o eletrodo de pH na sua solução de armazenamento. O sensor de temperatura é armazenado ao ar ambiente e não requer condições especiais de armazenamento.

4 Resultados experimentais

Neste capítulo será avaliado o desempenho do Arduino pH, para se perceber se o mesmo funciona corretamente e se cumpre os objetivos a que se propõe. Foram efetuadas várias medidas e analisados os seus resultados. Como base de comparação e para se atestar a veracidade das análises do Arduino pH, efetuaram-se as mesmas análises num equipamento profissional de laboratório devidamente calibrado de acordo com os procedimentos do fabricante. Ambos os desempenhos foram então comparados e alvo de análises e conclusões. Portanto, ao longo deste capítulo, serão analisados tanto os resultados obtidos com o Arduino pH, como os obtidos com o aparelho que serve de referência e que se sabe que efetua análises corretas, uma vez que se trata de um aparelho de laboratório profissional e cujo histórico de manutenção é conhecido pelo autor, mas que por questões de confidencialidade, não será alvo de análise pormenorizada. O equipamento que serve de referência é um *pH meter* comercial usado em vários laboratórios e que possui um funcionamento, em parte semelhante, ao do Arduino pH. Para facilitar a comunicação ao longo desta dissertação, este equipamento chamar-se-á “equipamento de referência”. Este equipamento de referência possui um eletrodo de pH com sensor de temperatura integrado do tipo NTC.

Para além dos testes realizados à temperatura ambiente, testaram-se também as soluções padrão a temperaturas mais baixas e mais altas, de forma a poder-se avaliar de forma mais eficiente os resultados tanto do pH como da temperatura, assim como a variação do pH com o aumento e a diminuição da temperatura.

Antes de cada série de medições em cada um dos padrões, foi efetuada a calibração completa do pH com as três soluções padrão, imediatamente após a compensação automática da temperatura.

4.1 Análises à temperatura ambiente

Tanto no Arduino pH, como no equipamento de referência, foram efetuadas 10 medições, durante um minuto, em cada solução de calibração de pH (7, 4 e 10) à temperatura ambiente, alternadas sempre com a lavagem do eletrodo com água destilada e secagem com lenço de papel seco para evitar contaminações.

Primeiramente calibrou-se o Arduino pH de acordo com as instruções já descritas anteriormente nesta dissertação, com as soluções padrão de pH 7, pH 4 e pH 10.

É importante referir que, imediatamente após cada calibração com cada solução de pH, os valores obtidos são precisos e coincidentes com os valores tabelados nos frascos das soluções padrão, sendo isto um indicador do sucesso da calibração efetuada.

Sendo assim, após o Arduino pH ter sido devidamente calibrado com as soluções de pH7, pH4 e pH10, avaliaram-se 10 medidas seguidas em cada solução durante um minuto e à temperatura ambiente, intercaladas com a limpeza em água destilada e secagem com lenço de papel seco. Os valores obtidos são considerados estáveis e são apresentados na Tabela 4.1, assim como a sua variação máxima.

Tabela 4.1: Valores medidos com o Arduino pH à temperatura ambiente

Fonte: Elaboração própria

Solução	1 ^a medida	2 ^a medida	3 ^a medida	4 ^a medida	5 ^a medida	6 ^a medida	7 ^a medida	8 ^a medida	9 ^a medida	10 ^a medida	Δ pH máx
pH4	3.995	4.000	3.997	4.000	4.020	3.997	3.991	3.980	3.976	3.975	0.045
T(°C)	26.12	26.12	26.12	26.56	26.54	26.69	26.62	26.44	26.87	26.87	0.75
pH7	6.995	6.990	7.004	7.004	7.025	7.030	7.002	6.991	6.985	6.982	0.048
T(°C)	27.37	27.37	26.62	26.81	26.81	27.01	27.17	27.45	27.45	27.51	0.89
pH10	9.998	9.992	9.989	9.982	9.980	9.976	9.970	9.972	9.969	9.967	0.031
T(°C)	27.41	27.37	27.45	27.45	27.49	27.51	27.45	27.47	27.47	27.53	0.16

O equipamento de referência também foi calibrado com as soluções padrão de pH7, pH4 e pH10. Verificou-se também que, imediatamente após cada calibração, os valores eram estáveis e coincidiam com os valores da tabela para a temperatura medida. Após a calibração nos 3 pontos e à semelhança do que foi feito no Arduino pH, os mesmos ensaios e nas mesmas condições foram realizados com o equipamento de referência e os valores obtidos foram registados na Tabela 4.2, assim como a sua variação máxima.

Tabela 4.2: Valores medidos com o Equipamento de referência à temperatura ambiente

Fonte: Elaboração própria

Solução	1ª medida	2ª medida	3ª medida	4ª medida	5ª medida	6ª medida	7ª medida	8ª medida	9ª medida	10ª medida	ΔpH máx
pH4	4.00	4.00	4.00	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	0.01
T(°C)	26.4	26.5	26.6	26.6	26.6	26.7	26.8	26.8	26.8	26.8	0.4
pH7	7.00	7.00	6.99	6.99	6.99	6.99	6.99	6.98	6.98	6.98	0.02
T(°C)	27.0	27.0	27.1	27.1	27.2	27.2	27.3	27.3	27.3	27.4	0.4
pH10	10.00	9.99	9.99	9.99	9.99	9.99	9.98	9.98	9.98	9.98	0.02
T(°C)	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	0.1

OS Gráficos 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os valores obtidos, para cada um dos padrões de calibração, com o Arduino pH e o equipamento de referência à temperatura ambiente.

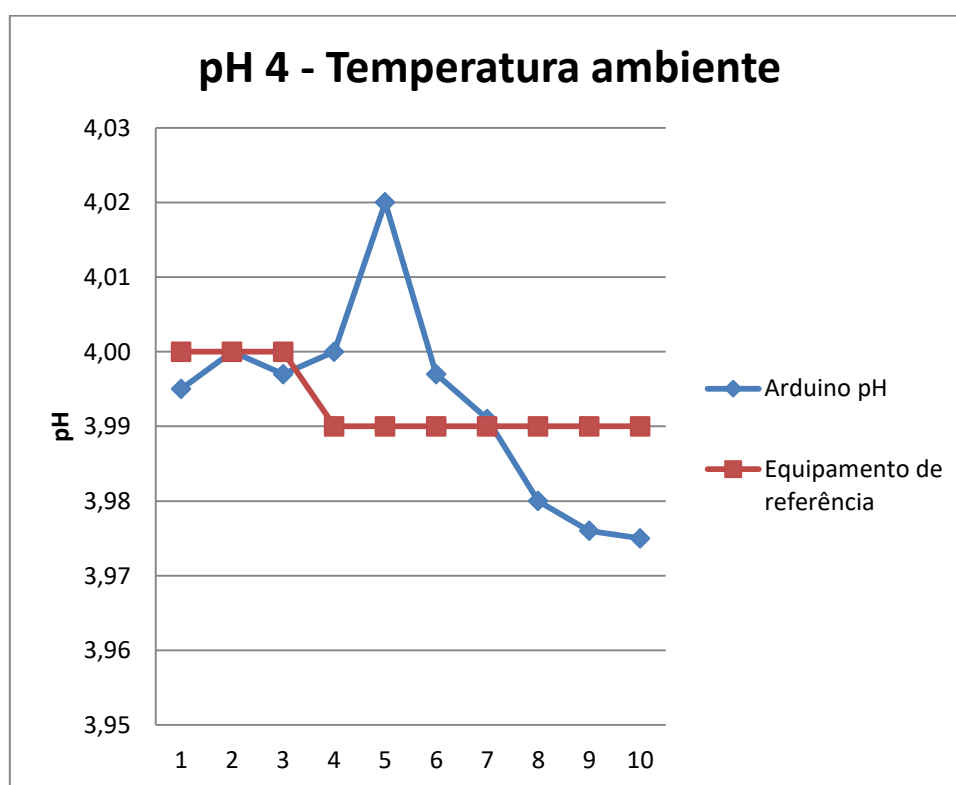


Gráfico 4.1: Valores lidos do pH 4 no Arduino pH e no Equipamento de referência à temperatura ambiente

Fonte: Elaboração própria

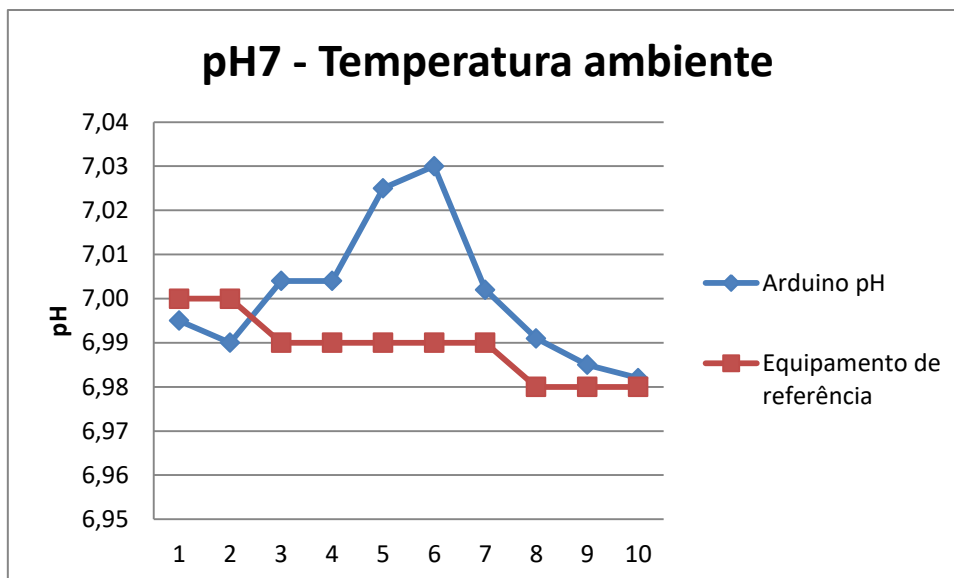


Gráfico 4.2: Valores lidos do pH 7 no Arduino pH e no Equipamento de referência à temperatura ambiente

Fonte: Elaboração própria

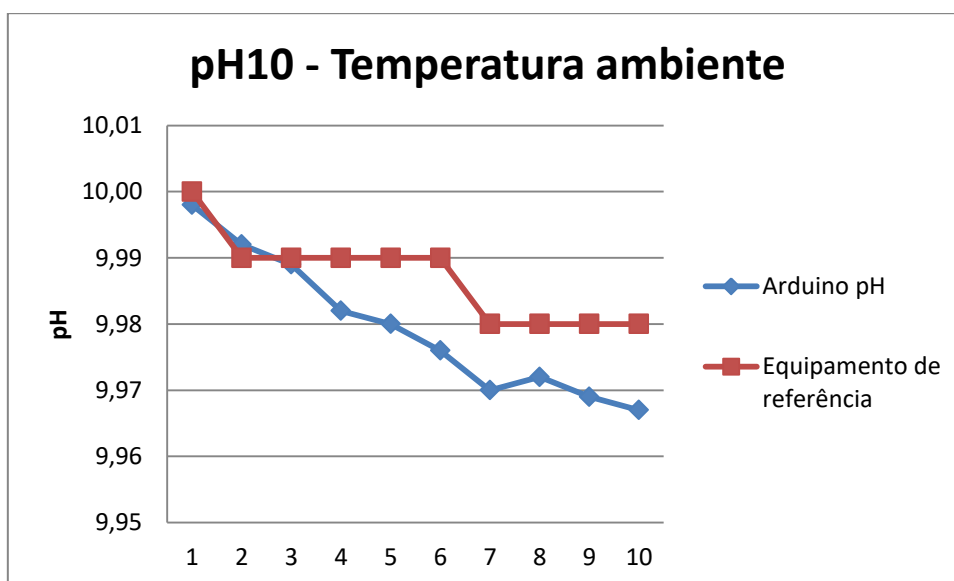


Gráfico 4.3: Valores lidos do pH 10 no Arduino pH e no Equipamento de referência à temperatura ambiente

Fonte: Elaboração própria

4.2 Análises a baixas temperaturas

Como já foi referido, testaram-se também as mesmas soluções padrão, mas com temperaturas diferentes propositadamente, para se avaliar os resultados tanto do pH como da temperatura e para se poder analisar a variação do pH com o aumento e a diminuição da temperatura.

Para se poder analisar os resultados a uma temperatura inferior à da temperatura ambiente, colocaram-se as três soluções de calibração no frigorífico durante três horas, após as quais se calibrou o Arduino pH e o equipamento de referência, após a devida compensação da temperatura. Neste caso, considera-se uma gama de temperaturas baixas, temperaturas compreendidas entre os 4°C e os 15°C. Optou-se por esta solução, uma vez que o autor desta dissertação não dispunha de um termostato de laboratório. Novamente, avaliaram-se dez medidas em cada uma das soluções durante um minuto, intercaladas com a limpeza em água destilada e a secagem com lenço de papel seco. Os valores obtidos com o Arduino pH são considerados estáveis e são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores medidos com o Arduino pH a baixas temperatura

Fonte: Elaboração própria

Solu ção	1ªmed ida	2ªmed ida	3ªmed ida	4ªmed ida	5ªmed ida	6ªmed ida	7ªmed ida	8ªmed ida	9ªmed ida	10ªme dida
pH4	4.000	4.003	4.010	4.000	3.990	3.991	3.990	3.980	3.976	3.975
T(°C)	4.55	5.20	6.70	7.35	8.55	8.89	9.12	9.50	9.89	10.15
pH7	7.000	7.015	6.992	6.985	6.980	6.987	6.978	6.985	6.985	6.982
T(°C)	10.30	10.55	10.60	10.70	10.75	10.88	11.00	11.62	11.65	12.01
pH10	9.999	9.992	9.989	9.990	9.982	9.995	9.987	9.985	9.980	9.972
T(°C)	13.05	13.20	13.25	13.55	13.81	13.93	14.25	14.88	14.95	15.08

Como base de comparação e para se avaliar o desempenho do Arduino pH, efetuaram-se também as mesmas análises e nas mesmas condições, com o equipamento de referência. Colocaram-se as três soluções de calibração no frigorífico durante três horas, após as quais se calibrou o equipamento e se registaram as medições obtidas. Como acima referido, optou-se por esta solução devido à falta de termostato de laboratório. Novamente, avaliaram-se dez medidas em cada uma das soluções durante um minuto, intercaladas com a limpeza em água destilada e a secagem com lenço de papel seco. Os valores obtidos com o equipamento de referência são considerados estáveis e são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores medidos com o equipamento de referência a baixas temperatura

Fonte: Elaboração própria

Solução	1ªmedida	2ªmedida	3ªmedida	4ªmedida	5ªmedida	6ªmedida	7ªmedida	8ªmedida	9ªmedida	10ªmedida
pH4	4.00	4.00	4.00	4.000	4.00	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99
T(°C)	3.8	4.1	4.5	5.1	5.7	6.4	6.7	7.1	7.3	7.5
pH7	7.05	7.04	7.04	7.04	7.03	7.03	7.03	7.03	7.03	7.03
T(°C)	8.0	8.1	8.3	8.5	8.6	8.7	8.9	9.2	9.3	9.5
pH10	10.12	10.12	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10
T(°C)	10.2	10.5	10.7	10.8	10.9	10.9	11.2	11.3	11.4	11.5

Para este caso, os valores medidos são representados nos Gráficos 4.4, 4.5 e 4.6.

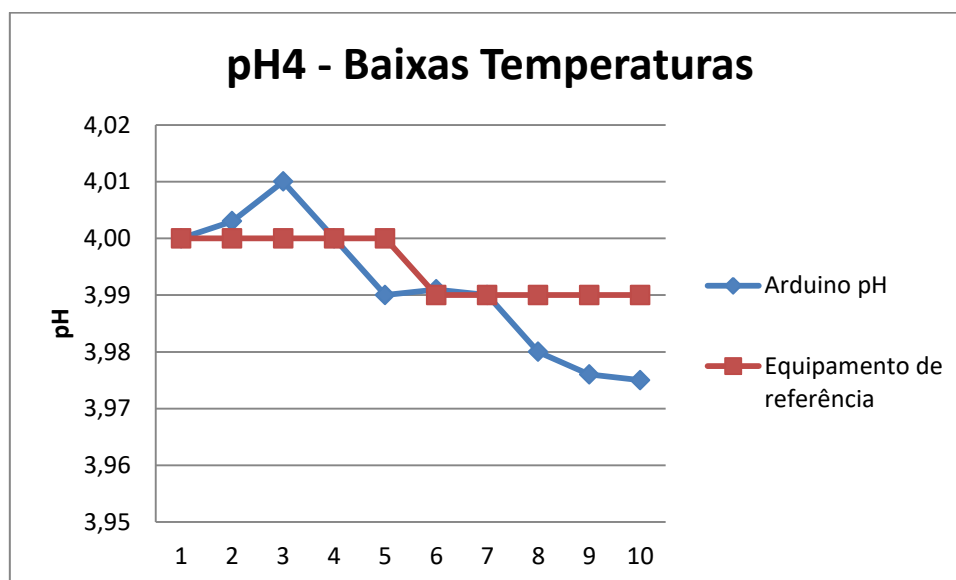


Gráfico 4.4: Valores lidos do pH 4 no Arduino pH e no Equipamento de referência a baixas temperaturas

Fonte: Elaboração própria

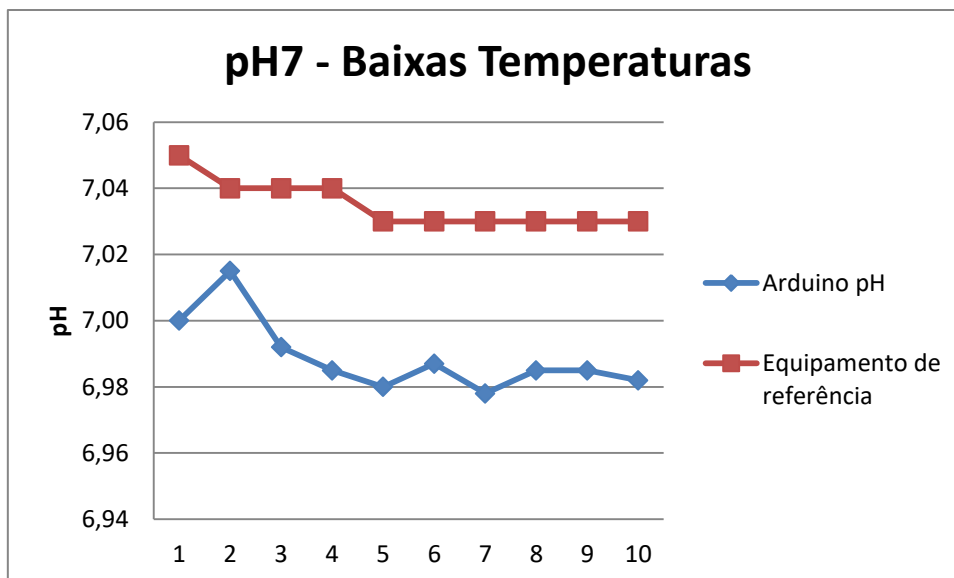


Gráfico 4.5: Valores lidos do pH 7 no Arduino pH e no Equipamento de referência a baixas temperaturas

Fonte: Elaboração própria

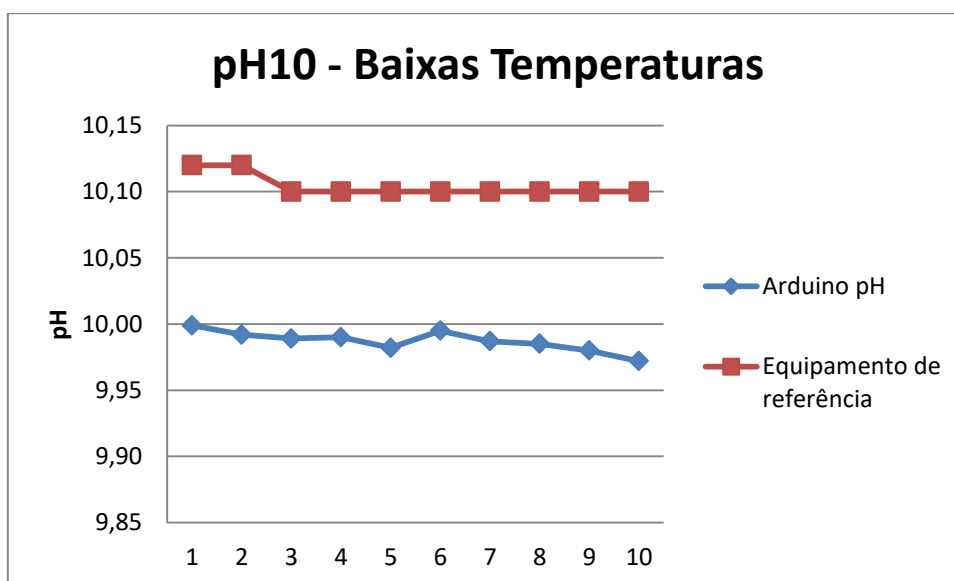


Gráfico 4.6: Valores lidos do pH 10 no Arduino pH e no Equipamento de referência a baixas temperaturas

Fonte: Elaboração própria

Analisando os gráficos dos valores obtidos a baixas temperaturas, verifica-se que a temperatura aumenta gradualmente. Isto deve-se a uma razão. Os padrões foram retirados do frigorífico e colocados em copos de ensaio de pH para se fazer a calibração com pH7, pH4 e pH10, por esta ordem. As mesmas soluções nos mesmos copos de ensaio permaneceram para se realizarem os testes efetuados com o pH4, o pH7 e o pH10, por esta ordem. Ora, os padrões nos mesmos copos de ensaio e em contacto com a temperatura ambiente do laboratório, fizeram com que a temperatura subisse gradualmente.

4.3 Análises a altas temperaturas

Testou-se também o desempenho do Arduino pH com as soluções padrão a uma temperatura mais elevada do que a temperatura ambiente de forma a poder-se avaliar os seus resultados. Neste caso, considera-se uma gama de temperaturas altas, temperaturas compreendidas entre os 42°C e os 50°C. Uma vez que não se dispunha de um termostato de laboratório para regular a temperatura das soluções, a solução encontrada passou por colocar os recipientes das soluções de pH em água quente. Nestas condições efetuou-se novamente a calibração completa do Arduino pH com as três soluções padrão (pH 4, pH 7 e pH 10), após a qual se registou os valores obtidos das 10 medidas, sempre alternadas com a limpeza em água destilada e a secagem com lenço de papel seco de forma a evitar contaminações. Como já referido acima, antes da calibração no ponto médio é sempre feita a compensação da temperatura, onde no caso do Arduino pH, se dá através do botão *select*. Por questões de segurança, não foi possível simular estas condições no laboratório para se testar com o equipamento de referência. Os valores obtidos com o Arduino pH são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.5: Valores medidos com o Arduino pH a altas temperatura

Fonte: Elaboração própria

Solu ção	1ªmed ida	2ªmed ida	3ªmed ida	4ªmed ida	5ªmed ida	6ªmed ida	7ªmed ida	8ªmed ida	9ªmed ida	10ªme dida
pH4	4.023	4.028	4.021	4.018	4.025	4.012	3.989	3.981	4.031	4.011
T(°C)	50.65	50.67	50.60	50.21	49.57	49.54	49.37	49.10	48.59	48.31
pH7	7.001	6.987	6.979	6.991	6.979	7.012	7.009	6.992	6.981	6.971
T(°C)	48.25	48.17	47.80	47.12	46.89	46.39	45.67	45.24	44.19	44.01
pH10	9.988	9.975	9.964	9.978	9.961	9.965	9.988	9.995	9.968	9.954
T(°C)	44.15	43.68	44.73	44.36	44.57	44.78	44.02	43.12	43.37	42.16

Para este caso, os valores medidos em cada solução padrão são representados nos Gráficos 4.7, 4.8 e 4.9.

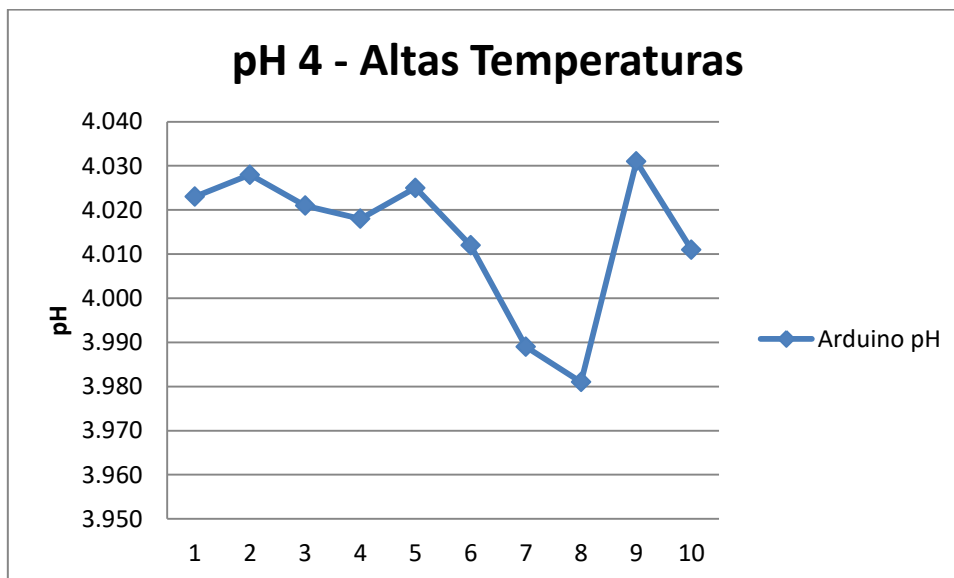


Gráfico 4.7: Valores lidos do pH 4 no Arduino pH a altas temperaturas

Fonte: Elaboração própria

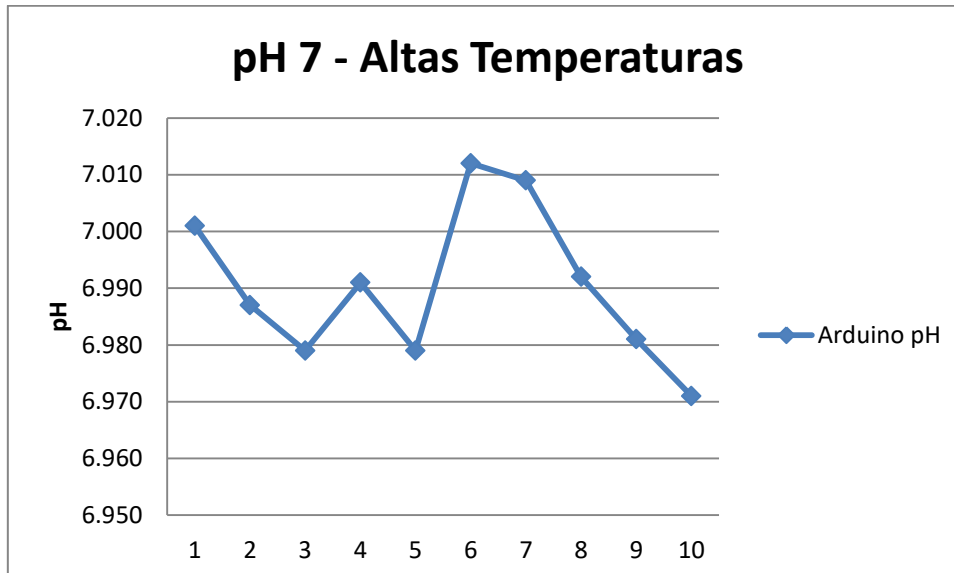


Gráfico 4.8: Valores lidos do pH 7 no Arduino pH a altas temperaturas

Fonte: Elaboração própria

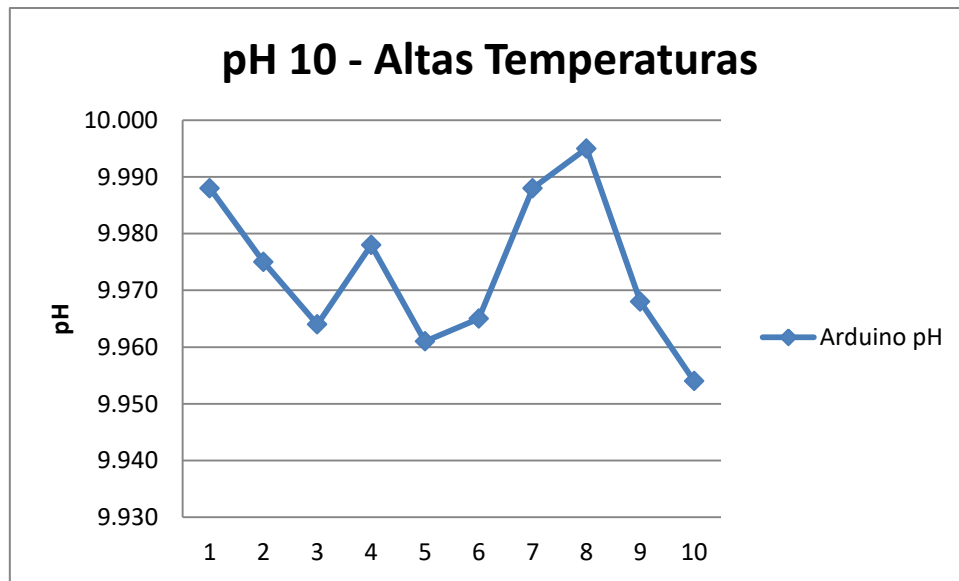


Gráfico 4.9: Valores lidos do pH 10 no Arduino pH a altas temperaturas

Fonte: Elaboração própria

4.4 Análise dos resultados

Pela análise da Tabela 2.1, que apresenta a relação do pH com a temperatura, sabe-se que para 25°C (temperatura ambiente) os valores teóricos são 4.00, 7.00 e 10.00 para os padrões pH 4, pH 7 e pH 10 respetivamente, com uma tolerância de ± 0.02 .

Ora, no caso da temperatura ambiente, os valores obtidos com o padrão de pH 4 apresentam-se dentro da tolerância indicada de ± 0.02 , apesar de se verificar um pico na quinta medida e de uma descida de pH nas últimas três medidas. Não se considera que este pico e esta descida sejam relevantes, uma vez que, tanto o eléctrodo como a solução padrão, são suscetíveis de pequenas contaminações devido à água destilada que é utilizada na limpeza do eléctrodo entre cada medida e até do próprio padrão que também é suscetível de contaminação pelos mesmos motivos. Pela análise do gráfico dos resultados do padrão de pH 4, consegue-se perceber que o equipamento de referência apresenta maior estabilidade, mas isso também se deve ao facto do mesmo apresentar apenas duas casas decimais, fazendo com que os valores sejam mais estáveis.

No caso dos valores obtidos com o padrão de pH 7 à temperatura ambiente, verifica-se novamente um pico na sexta medida, mas que não se considera relevante, uma vez que se trata de um desvio fora da tolerância de apenas 0.01. Mais uma vez, tanto o eléctrodo como a solução padrão, são suscetíveis de pequenas contaminações devido à água destilada que é utilizada na limpeza do eléctrodo entre cada medida e até do próprio padrão que também é suscetível de contaminação pelos mesmos motivos. Pela análise do gráfico dos resultados do padrão de pH 7, consegue-se perceber novamente que o equipamento de referência apresenta maior estabilidade, mas isso também se deve ao facto do mesmo apresentar apenas duas casas decimais, fazendo com que os valores sejam arredondados, como já referido anteriormente.

No caso das análises obtidas com o padrão de pH10 à temperatura ambiente e observando o gráfico que resultou dos ensaios efetuados, há uma tendência para a descida dos resultados obtidos, assim como no equipamento de referência. Uma possível explicação para este efeito, pode dever-se ao facto destas análises terem sido efetuadas na gama dos 27°C, estando portanto entre os 25°C, cujo valor teórico de pH é de 10.00, e os 30°C, cujo valor teórico de pH é de 9.96, de acordo com a tabela do padrão de pH10. Mais uma vez, considera-se que esta descida não é problemática e não põe em causa o desempenho do Arduino pH, uma vez que contaminações podem ocorrer, como já referido.

Nos testes efetuados a baixas temperaturas, verifica-se que os valores obtidos com o Arduino pH nas análises do padrão de pH4 são novamente coincidentes com os valores esperados, apesar

da ligeira descida dos mesmos nas duas últimas medidas, mas sem serem significativas e estando dentro da tolerância aceitável de ± 0.02 .

Nos testes efetuados com os padrões pH7 e pH10 a baixas temperaturas, verifica-se que os valores obtidos com o Arduino pH variam ligeiramente, apresentando-se abaixo dos valores da tabela para cada um dos padrões. Para temperaturas de 10°C, a tabela indica que o valor teórico é de 7.06pH mas o Arduino pH não cumpre com a tolerância de 0.2°C, ficando-se sempre por valores muito próximos de 7.00. O mesmo acontece nas análises efetuadas com o pH10. A tabela do padrão pH 10 indica que os valores para temperaturas de 10°C e 15°C são 10.18 e 10.12 respetivamente, mas o Arduino pH apresentou-se sempre com valores a rondar os 10.00. Para ambos os casos, tanto nas medições no padrão pH7 como no pH10 a baixas temperaturas, o equipamento de referência apresentou-se com leituras dentro das tolerâncias indicadas.

Já nos testes a temperaturas altas, verifica-se uma diminuição gradual da temperatura. Isto deve-se novamente ao facto da água fervida que serviu de base para aquecer os padrões, estar em contacto com a temperatura ambiente. Os valores obtidos nestas condições, diferem novamente dos valores teóricos apresentados nas tabelas que relacionam a temperatura com o pH. Sugere-se que estas ligeiras diferenças se devam aos mesmos fatores que afetaram ligeiramente as análises a temperaturas baixas.

5. Conclusões, limitações do projeto e trabalho futuro

Este capítulo identifica as conclusões obtidas no desenvolvimento desta dissertação, refere as limitações do projeto e apresenta propostas de trabalhos futuros para a melhoria do equipamento.

5.1 Conclusões

O objetivo desta dissertação foi o desenvolvimento de um instrumento laboratorial capaz de medir de forma eficiente o pH de soluções aquosas, permitindo para isso, a calibração do pH com soluções padrão e com a devida compensação automática da temperatura, como se de um instrumento profissional se tratasse. Este instrumento, designado ao longo desta dissertação por Arduino pH, foi construído com base na plataforma Arduino e no circuito de pH do fabricante Atlas Scientific.

Foram efetuados vários testes à temperatura ambiente, assim como em gamas de temperatura diferentes, e comparou-se o seu desempenho com o de um pH *meter* comercial, que foi designado por equipamento de referência ao longo desta dissertação.

Os testes efetuados comprovam que o Arduino pH é capaz de medir valores corretos de pH, como comprovaram os ensaios efetuados e como se pode verificar através das tabelas e gráficos elaborados a partir dos valores obtidos.

Resumindo, relativamente aos ensaios efetuados nos três padrões à temperatura ambiente, verifica-se que as oscilações existentes são mínimas e consideradas normais.

Tanto nos testes efetuados a temperaturas baixas, como a altas, verificou-se uma ligeira variação dos resultados obtidos, estando alguns deles, ligeiramente fora da tolerância indicada nas tabelas que relacionam a temperatura com o Ph. Em ambas as situações, as tolerâncias foram minimamente excedidas mas não se considera que estas ponham em causa o desempenho do Arduino Ph. Vários fatores podem ter sido decisivos para a variação dos resultados obtidos em ambos os casos. A temperatura do laboratório superior a 27°C (superior à temperatura ambiente), a temperatura inconstante das soluções tanto a baixas como a altas temperaturas dos padrões, a diferença considerável entre a temperatura dos padrões e a temperatura ambiente,

assim como as contaminações, mesmo que ainda pequenas, suscetíveis de ocorrer na lavagem dos sensores entre cada medida, podem estar na origem destes resultados.

Considera-se que os testes efetuados com os padrões de pH são suficientes para se concluir que, nas condições em que decorreram, os resultados apresentados pelo Arduino pH são precisos e reprodutíveis, comprovando desta forma o seu correto funcionamento.

Pequenas contaminações tanto do elétrodo, como do sensor de temperatura e até das próprias soluções padrão, podem ocorrer naturalmente durante as dez análises efetuadas em cada um dos padrões de pH. Para além disto, considera-se que as dez análises seguidas em cada solução padrão, são massivas, concluindo-se que não seria necessário efetuar tantas medidas para se avaliar o desempenho do equipamento.

Com isto, considera-se que o objetivo foi alcançado, uma vez que se cumpriram os requisitos propostos, ou seja, os de desenvolver um pH *meter* capaz de efetuar calibrações com padrões e possibilitando a devida compensação automática da temperatura.

5.2 Limitações do projeto

De forma a efetuar-se medições mais precisas, um banho termostático deveria ter sido usado de modo a controlar e estabilizar a temperatura das soluções nos testes efetuados.

As medidas do pH seriam mais estáveis se fossem apresentadas apenas com duas casas decimais de forma a obter-se uma melhor estabilização dos valores.

Em relação ao elétrodo de Ph utilizado no âmbito deste projeto, sabe-se que existem outro tipo de elétrodos mais eficientes, mas também mais caros de adquirir e de manter.

5.3 Perspetivas de trabalho futuro

Melhorias ao nível da proteção do Arduino pH também devem ser consideradas de forma a oferecer mais resistência ao equipamento. Neste sentido, uma nova “embalagem” deve ser considerada.

Seria importante tentar-se implementar um circuito que permitisse alternar entre o potencial lido e o correspondente valor de pH, de forma a poder-se analisar o estado dos elétrodos e do próprio medidor através dos valores teóricos conhecidos do declive.

Referências Bibliográficas

- [1] ChemBuddy Software Company, “Ph meter”, [Online], [Consult. Agosto 2016], Disponível em <http://www.ph-meter.info/>
- [2] Lobo, V. M. M, “O correcto significado do Conceito de pH”, BOLETIM SPQ, 44/45, (1991), p. 31 – 36
- [3] International Unit of Pure and Applied Chemistry, “Measurement of ph. Definition, Standards, and Procedures“, Pure and Applied Chemistry, Vol. 74, Nº 11 (2002), p. 2169–2200
- [4] Hach Company, “What is pH and how is it Measured? - A Technical Handbook for Industry”, 2010
- [5] Radiometer Analytical S. A., “Ph Theory and Practice”, 2001
- [6] Mettler Toledo AG, “A Guide to pH Measurement - the theory and practice of laboratory pH applications”, October 2007
- [7] Competence Center Titration by Metrohm International Headquarters, “Ph measurement technique”, Application Bulletin 188/4 e.
- [8] Yuqing, M. Jianrong, C e Keming, F, “New technology for the detection of Ph”, J. Biochem. Biophys. Methods 63 (2005), p.1 –9
- [9] Midgley, D. e Torrance, K., “pH Cells for Over-all Temperature Compensation in the Measurement of the pH of Boiler Feedwater”, The Analyst, Vol. 107 Nr. 1280 (1982), p. 1297 - 1308
- [10] Emerson Process Management, “The Theory of pH Measurement”, Application Data Sheet ADS 43-002/rev.C, November 2010.
- [11] Springer, E. K., “Ph Measurement Guide”, Hamilton Company, P/N: 610277/05, 1/2014
- [12] Barron, J. J. Ashton, C. e Geary, L., “The Effects of Temperature on pH Measurement,” Tech. Services Dept., Reagecon Diagnostics Ltd., Shannon Free Zone, County Lake, Ireland, Rep. TSP-01 Issue 2, 2005.

- [13] Omega Company, “Ph Field & Lab Instruments”, [Online], [Consult. Agosto 2016], Disponível em http://www.omega.com/Green/pdf/pHbasics_REF.pdf
- [14] Metrohm International, “Basics of potentiometry - Theory, practical aspects, and troubleshooting”, October 2014.
- [15] Mettler Toledo, “Operating Instructions - pH Meter F20, FP20”, [Online], 10/2015, [Consult. Agosto 2016], Disponível em http://www.mt.com/dam/Analytical/pH-LabMeters/me-pdf/five/30266869_Operating_Instructions_pH_Bench_F20_FP20_EN.pdf
- [16] Mettler Toledo, “Simplify Your Mobile Lab – Quality Measurement for the Budget Minded”, [Online], 11/2015, [Consult. Agosto 2016], Disponível em http://www.mt.com/dam/Analytical/pH-LabMeters/me-pdf/five/30279310_V11.15_pH_FiveGo_Portable_Br_en_LR.pdf
- [17] Hanna Instruments, “Instruction Manual – Portable Ph Meters”, [Online], 02/2000, [Consult. Agosto 2015], Disponível em <http://www.hannacan.com/PDF/manHI8014.pdf>
- [18] Hanna Instruments, “Edge - Ph”, [Online], 12/2014, [Consult. Agosto 2015], Disponível em https://hannainst.com/downloads/dl/file/id/1976/manedgeph_18_12_14.pdf
- [19] Thermo Scientific, “Thermo Scientific Orion Star A121”, [Online], 2013, [Consult. Agosto 2015], Disponível <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/S-STARA121-E-1213-RevB-WEB.pdf>
- [20] Thermo Scientific, “Orion 261S Basic Waterproof Portable pH Meter”, [Online], 2016, [Consult. Agosto 2016], Disponível em <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/0261S0>
- [21] Omega Company, “Portable pH/mV Temperature Meter - PHH-103B”, [Online], [Consult. Agosto 2015], Disponível <http://www.omega.com/green/pdf/PHH103B.pdf>
- [22] Omega Company, “Portable pH/mV Meters with ATC”, [Online], 2016, [Consult. Agosto 2016], Disponível em <http://www.omega.com/green/pdf/PHH253.pdf>
- [23] Bibby Scientific Limited, “Jenway 3510 and 3520 Advanced Bench pH Meters”, [Online], 2016, [Consult. Agosto 2016], Disponível em <http://www.jenway.com/product.asp?dsl=285>

- [24] Spectrum Technologies, “To Measure Is To Know - FieldScout pH 600 & 400 Meters”, [Online], 2016, [Consult. Agosto 2016], Disponível em <http://www.specmeters.com/nutrient-management/ph-and-ec-meters/ph/fieldscout-ph-600-and-400-meters/>)
- [25] Arduino, “What is Arduino?”, [Online], [Consult. Agosto 2016], Disponível em <https://www.arduino.cc/en/Guide/Introduction>
- [26] Arduino, “Arduino Mega – Overview”, [Online], [Consult. Agosto 2016], Disponível em <https://www.arduino.cc/en/Main/ArduinoBoardMega2560>).
- [27] Atlas-scientific.com, “Atlas Scientific - EZO pH Circuit”, 2014. [Online]. Available: http://www.atlasscientific.com/product_pages/circuits/ezo_ph.html?. [Consult. Novembro 2014].
- [28] DFROBOT, “LCD Keypas Shield for Arduino”, [Online], [Consult. Agosto 2016], Disponível em http://www.dfrobot.com/index.php?route=product/product&product_id=51#.V4fnYbgrLIV).
- [29] PTRobotics, “Waterproof DS18B20 Temperature Sensor”, [Online], [Consult. Agosto 2016], Disponível em http://www.ptrobotics.com/termicos/2678-waterproof-ds18b20-temperature-sensor.html?search_query=WATERPROOF&results=14).
- [30] Atlas-scientific.com, “Atlas Scientific - pH Probe”, 2014. [Online]. Available: http://www.atlasscientific.com/product_pages/probes/ph_probe.html. [Accessed 1 Nov. 2014].
- [31] ELECROW, One Wire Waterproof Temperature Sensor, [Online], Disponível em http://www.elecrow.com/wiki/index.php?title=One_Wire_Waterproof_Temperature_Sensor
- [32] Dfrobot, Arduino LCD Keypad Shield, [Online], Disponível em [http://www.dfrobot.com/wiki/index.php?title=Arduino_LCD_KeyPad_Shield_\(SKU:_DFR0009\)](http://www.dfrobot.com/wiki/index.php?title=Arduino_LCD_KeyPad_Shield_(SKU:_DFR0009))

Anexo

Este Anexo apresenta o código utilizado para a concretização do presente projeto:

```
//livrarias
#include <LiquidCrystal.h> //LCD keypad
#include <OneWire.h> //DS18B20
//LCD configuração
LiquidCrystal lcd(8, 9, 4, 5, 6, 7); //Seleção dos pinos usados no LCD
OneWire ds(2); //no pino pwm2

//Definição de valores usados no LCD keypad
int lcd_key = 0;
int adc_key_in = 0;
#define btnRIGHT 0
#define btnUP 1
#define btnDOWN 2
#define btnLEFT 3
#define btnSELECT 4
#define btnNONE 5

int read_LCD_buttons()
{
  adc_key_in = analogRead(0); //lê o valor do botão
  //valor assumido pelos botões quando são pressionados: 0, 144, 329, 504, 741
  //é retornado um botão consoante o valor assumido
  if (adc_key_in > 1000) return btnNONE; //Feito no início por questões de rapidez, pois é assim
  que se vai apresentar na maioria das vezes
  if (adc_key_in < 50) return btnRIGHT;
  if (adc_key_in < 250) return btnUP;
  if (adc_key_in < 450) return btnDOWN;
  if (adc_key_in < 650) return btnLEFT;
  if (adc_key_in < 850) return btnSELECT;

  return btnNONE; //quando nenhum botão estiver a ser pressionado
}
//declaração de variaves
String inputstring = ""; //string para segurar os dados que vêm do PC
String sensorstring = ""; //string para segurar os dados que vêm do Circuito de pH EZO

boolean input_string_complete = false; //flag - já se recebeu todos os dados do PC?
boolean sensor_string_complete = false; //flag - já se recebeu todos os dados do Circuito de pH
EZO?

//flags dos botões - já se recebeu todos os dados dos botões?
boolean keypad_flag_right = false;
boolean keypad_flag_down = false;
boolean keypad_flag_left = false;
boolean keypad_flag_up = false;
boolean keypad_flag_select = false;
```

```

int counter = 5000; //contador para permitir ver "OK" no LCD aquando da compensação da
temperatura com botão "left"
String float_to_str(float f); //da função da conversão de float para string
String string_value = ""; //da função da conversão de float para string

float celsius; //variável com o valor da temperatura

void calibrar(void) { //função calibrar - atribui os comandos internos do pH EZO aos botões

    if ((lcd_key == btnRIGHT) && (keypad_flag_right == false)) {
        inputstring = ("cal,mid,7"); //comando interno do EZO para calibração do pH7
        Serial.println(inputstring); //ver no serial monitor para ver se está a aceitar os comandos
        mesmo que não se veja o OK
        input_string_complete = true;
        keypad_flag_right = true;
    }

    if ((lcd_key != btnRIGHT) && (keypad_flag_right == true)) keypad_flag_right = false;

    if ((lcd_key == btnDOWN) && (keypad_flag_down == false)) {
        inputstring = ("cal,low,4"); //comando interno do EZO para calibração do pH4
        Serial.println(inputstring); //ver no serial monitor pra ver se ta a aceitar os comandos mesmo
        que nao se veja o OK
        input_string_complete = true;
        keypad_flag_down = true;
    }

    if ((lcd_key != btnDOWN) && (keypad_flag_down == true)) keypad_flag_down = false;

    if ((lcd_key == btnUP) && (keypad_flag_up == false)) {
        inputstring = ("cal,high,10"); //comando interno do EZO para calibração do pH9
        Serial.println(inputstring); //ver no serial monitor pra ver se ta a aceitar os comandos mesmo
        que nao se veja o OK
        input_string_complete = true;
        keypad_flag_up = true;
    }

    if ((lcd_key != btnUP) && (keypad_flag_up == true)) keypad_flag_up = false;

    if ((lcd_key == btnSELECT) && (keypad_flag_select == false)) {
        inputstring = ("Factory"); //comando interno do Ezo para fazer RESET de fábrica
        Serial.println(inputstring); //pra ver no serial monitor pra ver se ta a aceitar os comandos
        mesmo que nao se veja o OK
        input_string_complete = true;
        keypad_flag_select = true;
    }

    if ((lcd_key != btnSELECT) && (keypad_flag_select == true)) keypad_flag_select = false;

    if ((lcd_key == btnLEFT) && (keypad_flag_left == false)) {
        String str_temp = "";
        float temp = celsius;
        str_temp = float_to_str(temp);
    }

```

```

    inputstring = ("T,"); //comando interno do EZO para efetuar a compensação da temperatura
    inputstring = (inputstring + str_temp);
    Serial.println(inputstring); //para ver no pc se funciona bem
    Serial.println(temp); //para ver no pc se funciona bem
    input_string_complete = true;
    keypad_flag_left = true;
}

if ((lcd_key != btnLEFT) && (keypad_flag_left == true)) keypad_flag_left = false;
}

//função para ler temperatura do sensor DS18B20
//adaptado de
//http://www.elecrow.com/wiki/index.php?title=One_Wire_Waterproof_Temperature_Sensor
void ler_temperatura(void) {

    byte i;
    byte present = 0;
    byte type_s;
    byte data[12];
    byte addr[8];

    if ( !ds.search(addr)) {
        ds.reset_search();
        return;
    }

    if (OneWire::crc8(addr, 7) != addr[7]) {
        Serial.println("CRC is not valid!");
        return;
    }
    Serial.println();

    ds.reset();
    ds.select(addr);
    ds.write(0x44, 1); // start conversion, with parasite power on at the end

    delay(1000);

    present = ds.reset();
    ds.select(addr);
    ds.write(0xBE); // Lê Scratchpad

    for ( i = 0; i < 9; i++) { // são precisos 9bits
        data[i] = ds.read();
    }

    // converte os dados para a temperatura atual
    // porque o resultado é um int 16bit, e ele deve ser
    // guardado numa variável "int16_t ", que é sempre de 16 bits
    // mesmo que seja compilado num processador de 32 bit.
    int16_t raw = (data[1] << 8) | data[0];
    if (type_s) {

```



```

raw = raw << 3; // 9 bit resolução por defeito
if (data[7] == 0x10) {
    // dá 12 bit resolução
    raw = (raw & 0xFFF0) + 12 - data[6];
}
} else {
    byte cfg = (data[4] & 0x60);
    // a baixas res, os bits baixos são indefinidos, então vamos zerar-los
    if (cfg == 0x00) raw = raw & ~7; // 9 bit resolution, 93.75 ms
    else if (cfg == 0x20) raw = raw & ~3; // 10 bit res, 187.5 ms
    else if (cfg == 0x40) raw = raw & ~1; // 11 bit res, 375 ms
    /// por defeito é 12 bit resolução, 750 ms tempo de conversão
}
celsius = (float)raw / 16.0; //variavel onde é guardada a temperatura

Serial.print(celsius); //ver a temperatura no PC
Serial.print(" ");

lcd.setCursor(10, 1); //ver a temperatura no LCD a partir da coluna 10 da segunda linha
lcd.print(celsius);

}
//fim da função para ler temperatura do sensor DS18B20
//adaptado de
http://www.elecrow.com/wiki/index.php?title=One\_Wire\_Waterproof\_Temperature\_Sensor

//função da conversão de float pra string com base em dtostrf() do arduino
String float_to_str(float f) {

    const int float_size = 5, decimal_size = 2;
    char char_value[10];
    String string_value = "";

    dtostrf(f, float_size, decimal_size, char_value);

    for (int i = 0; i < float_size; i++) {
        string_value += char_value[i];
    }
    return string_value;
}
//função da conversao de float pra string

void setup() { //configuração do hardware
    Serial.begin(9600); //definir baud rate da serial port_0 para 9600
    Serial3.begin(9600); //definir baud rate da serial port_0 para 9600
    inputstring.reserve(10); //reserva alguns bits para receber dadosdo PC
    sensorstring.reserve(30); //reserva alguns bits para receber dadosdo EZO

    lcd.begin(16, 2); //apresentação da informação no LCD
    lcd.setCursor(0, 0);
    lcd.print("pH");
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print("Temp");

```

```

}

void serialEvent() { //se a serial port 0 receber um caracter
    inputstring = Serial.readStringUntil(13); //lê a string até se apresentar um caracter
    input_string_complete = true; //usa-se a flag para dizer se já recebeu a string completa do PC
}

void serialEvent3() { //se a serial port 3 receber um caracter
    sensorstring = Serial3.readStringUntil(13); //lê a string até se apresentar um caracter
    sensor_string_complete = true; //usa-se a flag para dizer se já recebeu a string completa do PC
}

void loop() { //programa a correr

    lcd_key = read_LCD_buttons(); //chama função de ler botoões

    if (counter == 5000) { //implementou-se um contador para se conseguir ver o OK quando se
        efetua a compensação da temperatura
        ler_temperatura(); //com counter nao pára o programa, tudo o resto é executado em loop. só
        ao fim de 5000 ciclos é q executa a função da ler temperatura
        counter = 0; //para evitar delays porque estes param o programa todo durante 1segundo por
        exemplo
    } //para ler a temperatura no lcd, só de 5000 em 5000 ciclos... assim nao pára o programa como
    acontece com delays
    counter++;

    if (input_string_complete == true) { //se uma string do PC é totalmente recebida
        Serial3.print(inputstring); //envia essa string para o circuito de pH EZO
        Serial3.print("\r"); //adiciona um <CR> no fim da string
        inputstring = ""; //e limpa a string
        input_string_complete = false; //reset a flag usada para dizer se se recebeu uma string
        completa do PC
    }

    if (sensor_string_complete == true) { //se uma string do Atlas é recebida na totalidade
        Serial.println(sensorstring); //envia essa string para o PC serial monitor
        lcd.setCursor(10, 0); //ver o pH a partir da coluna 10 primeira linha
        lcd.print(sensorstring); //print a string do sensor no lcd
    }

    sensorstring = ""; //limpa a string:
    sensor_string_complete = false; //reset a flag usada para dizer se se recebeu a string completa
    do Atlas

    calibrar(); //chama função calibrar com os botões

}

```